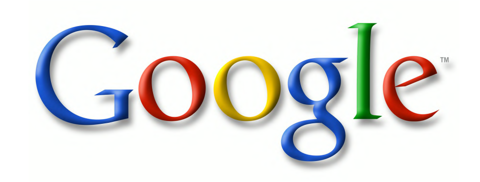












ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXIV.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,
PLACE SORBONNE, N° 2.

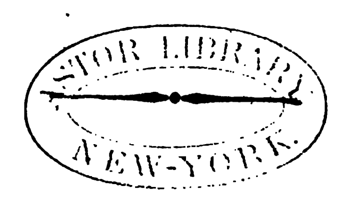
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.



PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1837.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur la Dilatation de l'Alcool absolu et du Carbure de Soufre par la Chaleur;

PAR M. MUNCKE,

Professeur de physique à Heidelberg, membre honoraire pensionné de l'Académie.

Pendant plusieurs hivers, principalement ceux de 1825 et de 1826, et des années suivantes, j'ai voué beaucoup de temps à la mesure de la dilatation des liquides par la chaleur. Il m'aurait été impossible de faire ces recherches si je n'avais pas eu l'assistance de deux jeunes physiciens très habiles et très instruits, le docteur Arneth et le docteur Kœnig, tous deux pour les expériences et le premier pour les calculs. M. Arneth surtout savait manier avec une habileté singulière et une adresse rare les appareils les plus délicats pour trouver des résultats exacts, et doué d'une assiduité infatigable, il n'hésitait

pas à effectuer avec moi des calculs longs et pénibles. Nous choisîmes la méthode la plus sûre, savoir de faire les expériences avec une exactitude scrupuleuse, sans avoir égard aux valeurs trouvées immédiatement, et de les calculer plusieurs mois après pour nous délivrer de tout préjugé. C'est ainsi qu'après avoir fini cette dernière partie de notre travail nous obtînmes des résultats très intéressans, c'est-à-dire nous trouvâmes les termes de la plus grande densité de quelques liquides dont nous avions mesuré la loi de dilatation avec une exactitude inattendue. Par là nous espérions qu'il serait possible de trouver aussi le point de température où l'alcool pur est à son maximum de densité, et comme ce terme ne peut pas être très éloigné de la température de sa congélation, nous désirions obtenir, au moins par approximation, le degré de froid où l'alcool pur commence à geler, afin de décider par ce moyen indirect l'assertion jusqu'à présent douteuse de M. Hutton. Ce fut le motif qui nous détermina à recommencer encore une fois nos expériences pénibles pour trouver la loi de la dilatation de l'alcool absolument pur. Les résultats de nos travaux précédens sont contenus dans un mémoire qui fait partie du premier volume des mémoires présentés à l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg par divers savans; mais il sera permis de donner ici un aperçu général de ce mémoire pour expliquer la méthode que nous avons employée pour les expériences et les calculs.

Pour mesurer la dilatation des liquides, nous nous servîmes d'un tuyau exactement calibré; mais pour remplir cette condition, nous ne pûmes en trouver dont la longueur excédât 10 pouces. Il était joint à une boule de 11

lignes de diamètre, de telle sorte que l'augmentation de volume des fluides contenus dans cette large boule fût marquée par l'accroissement assez grand du fluide contenu dans l'intérieur du tuyau étroit. Il fut alors d'une grande importance de trouver avec une exactitude parfaite la capacité de cet appareil, ce qui fut exécuté en pesant le mercure dont il était rempli. Pour toutes les expériences décrites dans le premier mémoire, nous avons fait usage de deux appareils peu différens, dont l'un est nommé *A*, l'autre *B*; mais le premier ayant été cassé, nous nous servîmes du dernier pour l'alcool absolu. Pour trouver le rapport existant entre les degrés gravés sur le tuyau à l'acide fluorique et la capacité entière de l'appareil, celui-ci fut rempli de mercure à zéro de température, dont le poids était de 125345 milligrammes. Une certaine quantité de mercure qui remplissait 167,4 degrés ou divisions de l'échelle, pesait 1755 milligrammes, et ainsi la valeur de

$$a = \frac{Pm}{p}$$

fut trouvée

$$a = \frac{125345 \times 167,4}{1755} = 11955,9846153857...$$

Pour avoir une base sûre de nos calculs, il fallait supposer comme connue ou la dilatation du mercure ou l'expansion du verre par la chaleur, et comme les expériences de MM. Dulong et Petit peuvent être regardées comme absolument exactes, nous recherchâmes la dilatation cubique du verre $= \delta$, et la trouvâmes pour l'appareil nommé *B*

$$\delta = 0{,}0000269446\ldots$$

ce qui donne la dilatation linéaire

$$\delta = 0{,}0000089815$$

Laplace a trouvé $\quad 0{,}0000089936$

Différence ... $= 0{,}0000000121$

La chose la plus difficile, mais la plus nécessaire, était l'examen des thermomètres dont nous faisions usage: Parmi plusieurs soi-disant bons thermomètres, nous n'en trouvâmes que deux qui étaient d'un calibre assez juste; l'un de M. Greiner à Berlin, l'autre de M. Loos à Darmstadt.

La méthode que nous avons suivie pour faire nos expériences était la plus simple, et, je pense, par cela même la plus exacte. Après avoir rempli notre appareil du fluide dont nous voulions examiner la dilatation, nous plongeâmes la boule et la partie du tuyau qui était rempli du fluide, avec le thermomètre, tous deux ensemble, ou dans un mélange frigorifique, ou dans la neige fondante, ou dans l'eau; et pour de hautes températures, dans l'huile d'olive. Pour augmenter et régler la température de l'eau, nous nous servîmes d'une lampe à esprit de vin, et de neige, et pour celle de l'huile d'olive, seulement d'une lampe à esprit de vin en employant toutes les règles de précaution qui sont minutieusement décrites dans le mémoire déjà cité.

Comme les tuyaux de nos deux appareils, à cause du calibre, ne pouvaient pas être assez longs pour mesurer les volumes des fluides de la température la plus basse jusqu'à la lus haute, il fallait enlever quelquefois une

certaine partie du fluide qui était contenu dans le tuyau pour diminuer la quantité totale ; mais alors il fallait avoir égard aux observations faites avant et après cette diminution. C'est pour cela qu'il ne suffisait pas de calculer simplement les degrés du tuyau et ses rapports au volume total de l'appareil comparés avec les degrés au thermomètre, mais il fallait chercher une formule pour les volumes diminués, ce qu'on peut faire de la manière suivante, que je crois devoir expliquer ici en peu de mots pour qu'on puisse comprendre le calcul employé en cherchant les lois de la dilatation de l'alcool pur.

Soit $v = 1$ le volume primitif du fluide contenu dans l'appareil à zéro du thermomètre ;

Soient : $v', v'', v''' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots v^p$
les volumes du fluide après en avoir enlevé une certaine quantité, le volume primitif à zéro nommé $= v$;

» $t', t'', t''' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots t^p$
les températures du fluide indiquées par le thermomètre centésimal dans le moment où une quantité du fluide fut enlevée ;

» $d', d'', d''' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots d_p$
les augmentations du volume primitif $= v = 1$ à zéro, correspondantes aux dites températures ;

» $n', n'', n''' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots n$
les degrés de l'échelle sur le tuyau avant d'avoir enlevé ladite certaine quantité ;

Soient : m', m'', m''' . . . . m^p
les degrés après avoir enlevé cette quantité.

Enfin si nous appelons la dilatation cubique du fluide par la chaleur $= k$, celle du verre $= \delta$; et si nous nous servons de la dénomination a pour désigner les valeurs des degrés de l'appareil, comme je l'ai exposé plus haut, alors

les valeurs de v', v'', v''' . . . . v^p
sont égales aux $a'k, a''k, a'''k$ . . . . $a^p k$.

Maintenant, si la température augmentée est $= t'$, et si le volume primitif est augmenté de n' degrés de l'échelle du tuyau, le nouveau volume sera

$$= (v + n'k)(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

mais il est aussi

$$= v(1 + d'),$$

et par là

$$v(1 + d') = (v + n'k)(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

ou par substitution

$$a(1 + d') = (a + n')(1 + \delta t')$$

d'où vient

$$1 + d' = \frac{a + n'}{a}(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Après avoir enlevé une certaine partie du fluide, la quantité restante dans l'appareil est

$$= (v + m'k)(1 + \delta t'),$$

et celle appelée $= v'$ augmentée par l'accroissement de température, sera :

$$= v'(1 + d');$$

ainsi

$$v'(1 + d') = (v' + m'k)(1 + \delta t')$$

ou

$$a'(1 + d') = (a + m')(1 + \delta t');$$

d'où provient

$$a' = \frac{a + m'}{1 + d'}(1 + \delta t') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ou par substitution des valeurs du numéro 3

$$a' = \frac{a(a + m')}{a + n'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Par l'accroissement de température de t' à t'' on aura également :

$$v'(1 + d'') = (v + n''k)(1 + \delta t'')$$

ou

$$a'(1 + d'') = (a' + n'')(1 + \delta t'');$$

ainsi

$$1 + d'' = \frac{a' + n''}{a'}(1 + dt'') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

et, par substitution des valeurs du numéro 5,

$$1 + d'' = \frac{(a + n)(a + n'')}{a(a + m')}(1 + \delta t'') \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

De cette manière on a

$$a'' = \frac{a + m''}{1 + d''}(1 + \delta t'') \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

$$= \frac{a(a + m')(a + m'')}{(a + n)(a + n'')}$$

et

$$1 + d''' = \frac{a'' + n''}{a''}(1 + \delta t''')$$

$$= \frac{(a + n')(a + n'')(a + n''')}{a(a + m')(a + m'')}(1 + \delta t''') \quad \ldots \quad (9)$$

alors en général

$$a^{p-1} = \frac{a + m^{p-1}}{1 + d^{p-1}}(1 + \delta t^{p-1}) \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

$$= \frac{a(a+m')(a+m'') \ldots\ldots\ldots\ldots (a+m^{p-1})}{(a+n')(a+n'') \ldots\ldots\ldots\ldots (a+n^{p-1})}$$

$$1 + d^p = \frac{a + n^p}{a^{p-1}}(1 + \delta t^p)$$

$$= \frac{(a+n')(a+n'')(a+n''') \ldots (a+n^p)}{(a+m')(a+m'')(a+m''')\ldots(a+m^{p-1})}(1+\delta t^p) \quad (11)$$

Après avoir mesuré l'augmentation du volume $= \Delta v$ par un certain accroissement de température, les valeurs furent corrigées pour la dilatation du verre, en les multipliant par $(1 + \delta t')$ dont le facteur δ fut trouvé par nos expériences rapportées plus haut. Alors nous employâmes la formule de Thomas Young :

$$\Delta V = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 \ldots$$

pour calculer les résultats de nos observations, et pour trouver la loi générale de la dilatation du fluide en question. Les valeurs données par l'expérience s'accordaient d'une manière surprenante avec celles qui furent trouvées par ladite formule.

Il est clair qu'il est purement hypothétique de supposer que les augmentations du volume sont proportionnées aux exposans des températures en nombres entiers, néanmoins ils doivent être sûrement une fonction des températures. C'est pour cela qu'il serait mieux de supposer comme inconnues aussi bien les coefficiens a, b, c..., que les exposans 1, 2, 3; ainsi la formule deviendrait

$$\Delta V = pt^x + qt^y + rt^z + \ldots\ldots$$

dans laquelle ΔV et t devaient être données par les observations ; mais il serait trop difficile de résoudre ce problème d'une manière générale. Cependant il résulte de nos recherches que pour les fluides dont le point d'ébullition ne surpasse pas environ 150° C., les valeurs trouvées par l'expérience s'accordent parfaitement avec celles qui sont données par le calcul selon la formule de Thomas Young ; ainsi la loi de leur dilatation par la chaleur peut être trouvée par cette méthode avec une certitude suffisante, lors même que l'on se contente de la troisième puissance de t ; de plus, pour tous les fluides dont le point d'ébullition ne surpasse pas 100° C., la concordance des valeurs observées avec les valeurs calculées est plus grande si l'on ne fait usage que de la troisième puissance.

On sait bien que la dilatation du mercure même n'est pas directement proportionnée à l'augmentation de la chaleur, et que par là le thermomètre à mercure ne marque pas les vrais degrés de température. Cependant il est prouvé par les expériences de MM. Dulong et Petit que le thermomètre à mercure jusqu'au point d'ébullition de l'eau ne diffère pas sensiblement du thermomètre à air, et de plus, la comparaison de ces sortes de thermomètres faite par ces deux savans distingués donne un moyen de réduction du thermomètre à mercure au thermomètre à air pour les hauts degrés de température. Soit la différence du thermomètre à mercure pour un degré de l'échelle centésimale $= y$, et le nombre des degrés observés $= t$, et $t' = t - 100$, alors

$$-y = 0{,}0225\, t' + 0{,}00007\, t'^2.$$

Telle est la formule bien commode et assez exacte pour la réduction des degrés observés par le thermomètre à mercure au thermomètre à air dont nous nous sommes servis.

De la manière dont je viens de donner un court aperçu (dont les détails se trouvent dans le mémoire dont j'ai déjà parlé), nous avons trouvé la dilatation de douze fluides par la chaleur.

1. Nous avons principalement cherché la dilatation de l'eau pure avec une exactitude scrupuleuse à cause de l'importance de cette question. Dans ce but nous avons fait deux séries complètes d'expériences, l'une avec l'appareil nommé A, l'autre avec celui nommé B, et leurs résultats s'accordaient assez bien. Outre cela, il nous semblait être très utile de dégager les augmentations de volume observées de l'influence de la dilatation du verre. Pour y parvenir, nous mîmes dans la boule de l'appareil B une certaine quantité de mercure qui était capable de compenser exactement par son augmentation de volume l'expansion du verre. On peut trouver la quantité dont on a besoin pour ce but par une formule très simple savoir :

soit la dilatation du mercure pour un degré du thermomètre centigrade.......................... $= d$
» la dilatation cubique du verre pour un degré centigrade.......................... $= \delta$
» la capacité de l'appareil.......................... $= v$
» les degrés de température en commençant de 0° centigrade.......................... $= t$
» la quantité suffisante du mercure.......................... $= \gamma$

Alors la dilatation du mercure est . . $= y\delta t$
L'expansion de l'appareil . . . . $= v\delta t$

$$\text{et } y = \frac{v\delta}{d}.$$

Il s'entend de soi-même qu'en calculant les résultats des observations on doit avoir égard à la diminution de la quantité de fluide contenue dans l'appareil par la quantité $= y$ de mercure qui est mise dans la boule pour opérer la compensation. Enfin, comme la détermination du maximum de densité de l'eau a donné lieu à une grande quantité de recherches, nous nous proposâmes de trouver ce point d'une manière directe, et par des observations aussi exactes qu'il est possible d'en faire, en employant ladite compensation, et en faisant usage d'un thermomètre examiné scrupuleusement, dont l'échelle ne contenait que 30° R. et était divisée à 0,2 d'un degré de Réaumur, de sorte que 0,1 degré pouvait être déterminé avec une exactitude parfaite. Les valeurs correspondantes trouvées par cette méthode sont pour les degrés du thermomètre centésimal, et le volume v = 1 à 0° C.

t	v	t	v
0°,50	0,9999705	2°,50	0,9999018
0 ,75	0,9999607	2 ,75	0,9998919
1 ,00	0,9999509	3 ,00	0,9998919
1 ,25	0,9999411	3 ,25	0,9998891
1 ,50	0,9999401	3 ,50	0,9998821
1 ,75	0,9999312	3 ,75	0,9998820
2 ,00	0,9999214	4 ,00	0,9998919
2 ,25	0,9999116	4 ,25	0,9998919

La combinaison des nombres égaux donne pour le point du maximum de densité à peu près 3°,5 C. Il semble vraiment que ce point, cherché depuis si long-temps, peut être trouvé avec une exactitude absolue par des expériences aussi nombreuses que les nôtres, si l'on veut lui vouer assez de temps, et si la compensation est absolument exacte ; cependant, quelle que soit la dépense du temps et l'exactitude des observations, on n'obtient que des résultats seulement approximatifs, parce qu'il n'est pas possible de voir les petits changemens de volumes lorsqu'on est parvenu au terme de la plus grande densité.

Les résultats des trois séries d'expériences de 0° C. jusqu'à 100° C. combinés et calculés donnent la formule suivante pour la loi de la dilatation de l'eau :

$$\begin{aligned} \Delta V = &- 0{,}0000059473293 \; t \\ &+ 0{,}000008210029 \; t^2 \\ &- 0{,}0000000062140 \; t^3 \\ &+ 0{,}0000000000289 \; t^4 \end{aligned}$$

Par cette formule, on trouve le point du maximum de densité de l'eau = 3°,78046... C., et je doute qu'il soit possible d'obtenir une solution plus exacte de cette question importante. Dernièrement M. Stampfer (1) à Vienne, en faisant usage d'un appareil plus compliqué que le nôtre, vient, par des expériences nombreuses, de trouver ce terme à 3°,75 C. La différence entre cette détermination et la nôtre n'est d'aucune importance ;

(1) *Jahrbücher des K. K. polytechnischen Instituts zu Wien*, t. XVI.

cependant il est tout clair que ce terme accidentel, selon la plus grande probabilité, ne coïncidera pas exactement avec la division arbitraire de l'échelle de nos thermomètres. Par conséquent il faut conclure que la détermination trouvée par nos expériences est la plus exacte (1), et c'est ainsi que j'espère avoir fixé ce point pour toujours.

Mon premier mémoire contient une table des volumes et des densités de l'eau pure pour chaque degré du thermomètre de 0° jusqu'à 100° C. pour l'unité de volume à 0° et à 3°,78. On peut en faire usage pour corriger les pesanteurs spécifiques des corps trouvées par l'expérience.

2. Pour l'eau de mer faite artificiellement par M. le professeur L. Gmelin, parce qu'alors nous ne pûmes pas nous procurer de l'eau de mer naturelle, nous avons trouvé :

---

(1) Je viens de lire que le célèbre professeur Haellstroem veut joindre le résultat de ses expériences à ceux des expériences de M. Stampfer et des nôtres, et regarder le terme moyen de ces trois valeurs = 3°,9 comme le vrai terme de la plus grande densité. Mais cette supposition est contraire aux résultats de nos expériences faites avec l'appareil compensé. En effet, celles-ci ont été répétées tant de fois (parce que nous fûmes surpris de ce résultat inattendu), que la valeur trouvée de cette manière directe ne peut guère être douteuse ; d'ailleurs la justesse de la compensation fut trouvée par la concordance des dilatations trouvées au moyen de cet appareil avec celles trouvées au moyen de deux autres, depuis la température de zéro jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Ainsi je crois que le terme de la plus grande densité de l'eau doit être fixé à 3°,78046 C. quand on cherche l'exactitude la plus scrupuleuse, et à 3°,75 C. pour l'usage ordinaire.

$$\Delta V = 0{,}00005769938 \quad t + 0{,}0000050963866 \quad t^2$$
$$- 0{,}000000018733\,04\, t^3 + 0{,}00000000006\,17807\, t^4$$

et l'équation du minimum, savoir $\frac{d.\,\Delta V}{dt} = 0$, donne la température du maximum de sa condensation = — 5°,25 C.

3. L'alcool dont nous nous servîmes n'était pas absolüment pur, parce qu'il ne fut pas rectifié immédiatement avant les expériences, et par conséquent il était mêlé d'eau par l'influence de la vapeur atmosphérique. Sa pesanteur spécifique était = 0,808 à 12°,5 C.; néanmoins nous en fîmes usage pour trouver les moyens de comparer les degrés du thermomètre à alcool avec ceux du thermomètre à mercure. La formule est:

$$\Delta V = 0{,}000989660787\ t + 0{,}0000030348928\ t^2$$
$$- 0{,}0000000395924\ t^3 + 0{,}0000000036364\ t^4$$

qui donne le terme du maximum de densité pour $t =$ — 56°,6 C.

4. L'éther sulfurique employé dans nos expériences avait une pesanteur spécifique de 0,733 à 12°,5 C. En échauffant ce fluide dans notre appareil, nous observions avec plaisir que l'ébullition commençait toujours à la température de 55° C. et cessait immédiatement si la chaleur était moindre que 35° C., pourvu que la boule de l'appareil ne fût pas remplie plus qu'à moitié; mais si cette boule ainsi que le tuyau étaient presque entièrement pleins, il nous fut quelquefois possible d'augmenter la chaleur jusqu'à 50° C. sans la moindre marque d'ébullition, laquelle était absolument nulle, parce que

toute la quantité de l'éther fut par un jet continu lancée hors du tuyau aussitôt que la température surpassa le terme de 50° C.

La formule pour calculer la dilatation de l'éther sulfurique est :

$$\Delta V = 0,0015026844 7\, t + 0,0000022552 14\, t^2 - 0,0000000157 83\, t^3 + 0,0000000004 1466\, t^4$$

et l'équation pour le minimum, savoir $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$, donne le terme du maximum de sa densité à la température $= -36°$ C. Cela s'accorde assez bien avec les résultats des expériences sur la solidification de l'éther, ainsi que je l'ai expliqué suffisamment dans mon premier mémoire.

5. Le pétrole dont nous fîmes usage dans nos recherches fut rectifié par M. le professeur L. Gmelin, et ainsi à 12°,5 C. il était d'une pesanteur spécifique de 0,78125 rapportée à celle de l'eau de la même température. Les résultats de nos expériences donnent la formule

$$\Delta V = 0,0009885588\, t + 0,00000212046\, t^2 - 0,0000000267 6399\, t^3 + 0,0000000000 1950677\, t^4$$

et le minimum trouvé par l'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$ donne la température $= -71°,5$ C. pour le terme du maximum de la densité de ce fluide. Cela est parfaitement d'accord avec l'expérience, puisque jusqu'à présent personne n'a observé la solidification du pétrole par les moyens d'un froid artificiel.

6. Il nous semblait très intéressant d'examiner aussi

les fluides qui consistent en une combinaison d'eau avec un gaz acide, et nous choisîmes pour ce but premièrement l'ammoniac liquide d'une pesanteur spécifique = 0,9465 à 12°,5 C. de température. Le terme d'ébullition de ce fluide, d'après M. Dalton, est à 60° C., mais dans nos expériences, à 47°,5 C., une telle quantité de petites bulles de gaz commençait à sortir, qu'il fallait mettre fin à notre travail. Mais il est tout clair que M. Dalton ne pouvait pas apercevoir le dégagement du gaz aussitôt que nous, puisque nous fûmes extrêmement gênés par ces petites bulles de gaz qui montaient dans la colonne mince du fluide contenu dans le tuyau étroit de notre appareil. La formule pour exprimer la loi de la dilatation de ce fluide est :

$$\Delta V = 0{,}00028586\ t + 0{,}0000026001 99\ t^2 + 0{,}0000000641 6338\ t^3 - 0{,}0000000001046984\ t^4$$

et l'équation du minimum, savoir $\frac{d.\,\Delta V}{dt} = 0$, ne donne pas un point du maximum de densité. Les raisonnemens qu'on peut joindre à ce résultat sont contenus dans le premier mémoire.

7 et 8. Les formules pour calculer la dilatation de l'acide hydrochlorique et de l'acide nitrique ont la plus grande ressemblance, savoir pour le premier :

$$\Delta V = 0{,}00056237\ t - 0{,}000000829489\ t^2 + 0{,}00000003708475 9\ t^3 - 0{,}00000000004721563\ t^4$$

et pour le second :

$$\Delta V = 0{,}0010661285\ t - 0{,}0000016461\ t^2 + 0{,}00000004489136\ t^3 - 0{,}00000000019824\ t^4$$

L'équation différentielle du minimum $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$ ne donne pour aucun des deux un terme de maximum de densité ; ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat trouvé pour l'ammoniac liquide.

La recherche de la dilatation de l'acide sulfurique d'une pesanteur spécifique = 1,836 à 12°,5 C. nous causa beaucoup de peine, parce que les expériences furent faites de — 30° C. jusqu'à + 230° C. Tous les résultats calculés donnaient l'équation

$$\Delta V = 0{,}00055161558\,t + 0{,}00000083851987\,t^2 - 0{,}000000008171231\,t^3 + 0{,}0000000000025216\,7t^4$$

et les résultats de — 30° jusqu'à + 100° C. la suivante :

$$\Delta V = 0{,}0005279835\,t + 0{,}0000028718\,t^2 - 0{,}0000000051224\,t^3 + 0{,}0000000000283244\,t^4$$

Par la première on trouve le terme du maximum de densité à — 103° C., par la seconde à 39°,2 ; mais quoique ce dernier résultat s'accorde assez bien avec l'expérience, il faut avouer que les valeurs calculées et celles observées offrent des différences trop grandes pour les attribuer aux fautes des observations ; ainsi il suit de là que la formule ne suffit pas pour une aussi grande étendue d'observations (1).

10. La dixième substance choisie pour représenter la

---

(1) Les valeurs corrigées que nous avons trouvées par nos expériences pénibles et fatigantes sont très exactes, aussi ai-je l'intention e chercher une formule analytique pour les calculer aussitôt que le ps me le permettra.

classe des fluides gras fut l'huile d'amandes. Les expériences et la formule trouvée par elles, savoir :

$$\Delta V = 0{,}0007445475 \; t + 0{,}0000003134379 \; t^2 + 0{,}0000000027 50899 \; t^3 - 0{,}00000000001 5975079 \; t^4$$

n'offrent pas un terme de plus grande densité, parce qu'il n'y a aucune valeur de $-t$ qui puisse satisfaire à l'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$. Or une masse d'huile d'amandes gelée fait voir une dépression au milieu de sa surface, et par conséquent une dilatation pendant le commencement de sa solidification ne peut pas exister ; ce qui s'accorde parfaitement avec l'observation que la partie solidifiée de ce fluide tombe dans la partie dégelée, qu'ainsi elle doit avoir une pesanteur spécifique plus grande que la dernière. Alors il faut avouer que par la recherche de la dilatation d'un fluide on peut, avec une certitude suffisante, porter une décision et sur sa solidification en général, et en particulier sur la température où il commence à devenir solide, parce que cette solidification ne peut pas absolument être au dessus du terme de sa plus grande densité, ni vraisemblablement pas beaucoup au dessous ; ainsi le terme de la solidification peut être fixé par la recherche du point du maximum de densité avec une approximation de quelques degrés du thermomètre centésimal.

Comme nos expériences furent finies quelques mois avant de calculer les valeurs trouvées par l'observation, nous ne connaissions pas nous-mêmes ce résultat important dont je viens de parler, mais plus nous étions convaincus de son exactitude, plus nous souhaitâmes d'a-

border par ce moyen là question importante sur la solidification de l'alcool traitée par le célèbre M. Hutton, et contestée par presque tous les autres physiciens depuis ce temps-là.

11. *L'alcool pur ou l'alcool absolu.*

L'alcool dont nous avions d'abord fait usage n'était pas pur, il fallait donc nous en procurer pour nos nouvelles expériences. M. L. Gmelin, professeur de chimie à l'université de Heidelberg, eut la bonté de rectifier avec l'exactitude la plus scrupuleuse, pour nos expériences, une quantité suffisante d'alcool, dont la pesanteur spécifique fut trouvée à 0° C. = 0,8062, l'unité étant celle de l'eau, au point du maximum de sa densité, ou à 3°,78 C. Il n'était pas difficile pour moi de peser les deux fluides exactement à ces températures avec un aéromètre de Homberg très fin, dont j'ai donné la description détaillée dans le premier mémoire ; j'avais en effet à ma disposition une chambre qui pouvait être chauffée très lentement à une température stationnaire pendant l'hiver. Supposé que la dilatation de l'alcool absolu ne soit qu'insensiblement différente de celle que nous avons trouvée pour l'alcool presque pur employé dans nos expériences rapportées plus haut, sa pesanteur spécifique, si on veut la comparer avec celle trouvée pour l'alcool absolu par MM. Richter, Meissner et autres physiciens, doit être corrigée par la formule

$$\Pi' = \Pi \frac{\delta}{\delta'},$$

dans laquelle Π signifie la pesanteur spécifique non cor-

rigée, n' la pesanteur spécifique corrigée, δ la dilatation de l'eau du point de sa plus grande densité, et δ' la dilatation de l'alcool de 0° C, jusqu'à $t = 20°$ C. On trouve de cette manière

$$n' = 0,8062 \times \frac{1,001643}{1,020748} = 0,791108 \ldots$$

et comme l'alcool absolu a une dilatation plus grande que l'alcool non pur, la pesanteur spécifique de celui dont nous avons fait usage ne peut pas être plus grande que $= 0,791$; ainsi il doit être considéré comme soi-disant alcool absolument pur, ou alcool absolu.

Pendant quelques jours très froids dans l'hiver de 1828 à 1829, nous recherchâmes la dilatation de notre alcool avec l'appareil nommé *P*, en nous servant du thermomètre de M. Greiner à Berlin, pour les degrés au dessous de zéro et au dessus jusqu'à + 30° C., et d'un autre bien examiné de M. Loos à Darmstadt, pour les degrés plus élevés. Par nos expériences précédentes, nous avions appris que quelle que soit la masse du fluide enfermé dans la boule de notre appareil, il est extrêmement difficile de le refroidir à une température constante pour obtenir à l'aide d'un thermomètre à mercure, toujours beaucoup trop sensible, la mesure assez exacte de son volume en plongeant ensemble les deux instrumens dans un mélange frigorifique. Par cette raison, nous préférâmes mettre dans ce mélange un assez grand verre rempli d'alcool commun, et refroidir celui-ci à la température désirée, température qu'on peut produire et conserver assez long-temps stationnaire en ajoutant à intervalles convenables une petite quantité d'alcool un peu plus chauffé. En faisant cela, nous observâmes avec in-

térêt que l'alcool ordinaire contenu dans le verre perdit sa fluidité naturelle à une température plus basse que — 28° C., de sorte qu'il ne me semble pas très difficile de changer par un froid encore plus intense la fluidité de l'alcool en celle d'un sirop, comme cela est observé de l'alcool par M. Hutton et du cognac par M. Parry. Mais malgré toutes les précautions, nous ne fûmes pas suffisamment assurés de la justesse de notre observation à — 25° C., et même de celle à — 20° C., quoique celle-ci semblât bien exacte, de sorte que nous préférâmes commencer la série d'observations employées pour le calcul par celle à — 15° C.

Les dilatations de l'alcool marquées par les divisions de l'échelle gravée sur le tuyau de l'appareil *B* furent corrigées pour la dilatation du verre, trouvée de la manière exposée plus haut, par la multiplication avec le facteur $(1 + \delta t)$, dans lequel δ signifie la dilatation cubique du verre par un degré du thermomètre centésimal. Comme la dilatation de l'alcool est très grande et le tuyau de notre appareil *B* très court, parce que nous avions dû le prendre d'un calibre égal, nous fûmes obligés d'enlever sept fois une quantité convenable d'alcool, ce qui peut être exécuté très facilement en chauffant un peu la boule de l'appareil; cependant cela rend le calcul plus compliqué. Nous nous servîmes de la formule numéro 10. Pour l'appareil nommé *B*, la valeur de a, définie plus haut, est

$$a = 11955{,}98461538\,57\ldots$$

mais comme celle-ci est calculée pour 23,45 parties de l'échelle du tuyau, et comme le zéro de l'alcool fut ob-

servé à 191 de la même échelle, la valeur de a devient

$$a = 11955{,}9846153857 + (191 - 23{,}45)$$
$$= 12123{,}5346153857$$

Pour trouver plus facilement la valeur de $\frac{n'}{a}$ par une multiplication avec n', il faut faire la division de $\frac{1}{a}$, ce qui donne

$$\frac{1}{a} = 0{,}0000824841955522\ldots$$

La table suivante contient les valeurs de nos observations calculées de cette manière et corrigées pour la dilatation du verre ; il suffit pour l'explication de chaque colonne en particulier, de remarquer que t' signifie les degrés du thermomètre centésimal, θ' ceux de l'échelle du tuyau, et pour être plus court, $1 + \frac{n'}{a}$ est exprimé par A'; $A' + \frac{a + n''}{a(a + m')}(n'' - m')$ par A'', etc. Ainsi toutes les colonnes de la table suivante sont connues.

Alcool pur.

t'	θ'	n'	$1+\frac{n'}{a}=A'$	$1+\delta t'$	Volumes.
—15°	16,00	—175,00	0,9855652658	0,9995958310	0,9851728466
—10	71,75	—119,25	0,9901637596	0,9997305540	0,9899009257
— 5	131,00	— 60,00	0,9950509485	0,9998652774	0,9949188825
0	191,00	0,00	1,0000000000	1,0000000000	1,0000000000
t''	θ''	$n''-m'$	$A'+\frac{a+n'}{a(a+m')}(n''-m')$	$1+\delta t''$	Volumes.
1°	42,00	12,50	1,0010449727	1,0000269446	1,0010719455
2	54,00	24,50	1,0020481466	1,0000538892	1,0021021461
3	66,30	36,80	1,0030763997	1,0000808338	1,0031574822
4	79,00	49,50	1,0041380920	1,0001077784	1,0042463164
5	91,50	62,00	1,0051830647	1,0001347230	1,0053184860
6	103,00	73,50	1,0061444397	1,0001616676	1,0063071006
7	115,25	85,75	1,0071685129	1,0001886122	1,0073584772
8	127,50	98,00	1,0081992586	1,0002155568	1,0084165828
9	140,00	110,50	1,0092375589	1,0002425014	1,0094823005
10	152,50	123,00	1,0102825317	1,0002694460	1,0105547483
11	165,25	135,75	1,0113484039	1,0002963906	1,0116481580
12	177,75	148,25	1,0123953766	1,0003233352	1,0127207190
t'''	θ'	$n'''-m''$	$A''+\frac{a+n'''}{a(a+m'')}n'''-m'')$	$1+\delta t'''$	Volumes.
11°	51,75	12,00	1,0112951529	1,0002963906	1,0115948914
12	64,00	24,25	1,0125288706	1,0003233332	1,0126561924
14	88,00	48,25	1,0145541132	1,0003772244	1,0147367523
16	112,75	73,00	1,0164426446	1,0004311136	1,0168808468
18	138,00	98,25	1,0185733686	1,0004850028	1,0190673795
20	163,50	123,75	1,0207251888	1,0005388920	1,0212752495
21	175,00	135,25	1,0216956176	1,0005658366	1,0222737303
22	187,50	147,75	1,0227504314	1,0005927812	1,0233566986
t^{iv}	θ^{iv}	$n^{iv}-m^{iii}$	$A'''+\frac{a+n^{iv}}{a(a+m''')}(n^{iv}-m''')$	$1+\delta t^{iv}$	Volumes.
21	42,75	12,25	1,0217703988	1,0005658366	1,0223485539
22	55,00	24,50	1,0228156088	1,0005927812	1,0234219147
25	93,00	62,50	1,0260578929	1,0006736150	1,0267490609
30	155,75	125,25	1,0314119279	1,0008083380	1,0322456572
	θ^{v}	$n^{v}-m^{iv}$	$A^{iv}+\frac{a+n^{v}}{a(a+m^{iv})}(n^{v}-m^{iv})$	$1+\delta t^{v}$	Volumes.
35	100,00	76,75	1,0369922358	1,0009430610	1,0379701827
40	164,50	129,25	1,0425509980	1,0010777840	1,0436746428
t^{vi}	θ^{vi}	$n^{vi}-m^{v}$	$A^{v}+\frac{a+n^{vi}}{a(a+m^{v})}(n^{vi}-m^{v})$	$1+\delta t^{vi}$	Volumes.
45	98,00	67,00	1,0483896502	1,0012125070	1,0496608299
50	166,60	135,60	1,0543677328	1,0013472300	1,0557882086
t^{vii}	θ^{vii}	$n^{vii}-m^{vi}$	$A^{vi}+\frac{a+n^{vii}}{a(a+m^{vi})}(n^{vii}-m^{vi})$	$1+\delta t^{vii}$	Volumes.
55	99,20	67,70	1,0603340057	1,0014819530	1,0619045708
60	169,75	138,25	1,0665514437	1,0016166760	1,0682757181
t^{viii}	θ^{viii}	$n^{viii}-m^{vii}$	$A^{vii}+\frac{a+n^{viii}}{a(a+m^{vii})}(n^{viii}-m^{vii})$	$1+\delta t^{viii}$	Volumes.
65	92,25	69,25	1,0727276759	1,0017513990	1,0746064801
70	166,00	140,00	1,0791376894	1,0018861220	1,0811728862

La table contient quatre fois des volumes d'alcool qui conviennent aux mêmes températures, deux fois avant, et deux fois après l'enlèvement d'une quantité convenable du fluide, et il faut les comparer ensemble pour trouver le degré d'exactitude auquel on peut parvenir par cette méthode.

Première comparaison.

$$1\ t = 11^\circ \text{ C.} \quad V = 1{,}0116481580$$
$$2\ t = 11^\circ \text{ C.} \quad V' = 1{,}0115948914$$

Différence $+\ 0{,}0000532666$

Deuxième comparaison.

$$1\ t = 12^\circ \text{ C.} \quad V = 1{,}0127207190$$
$$2\ t = 12^\circ \text{ C.} \quad V' = 1{,}0126561921$$

Différence $+\ 0{,}0000645279$

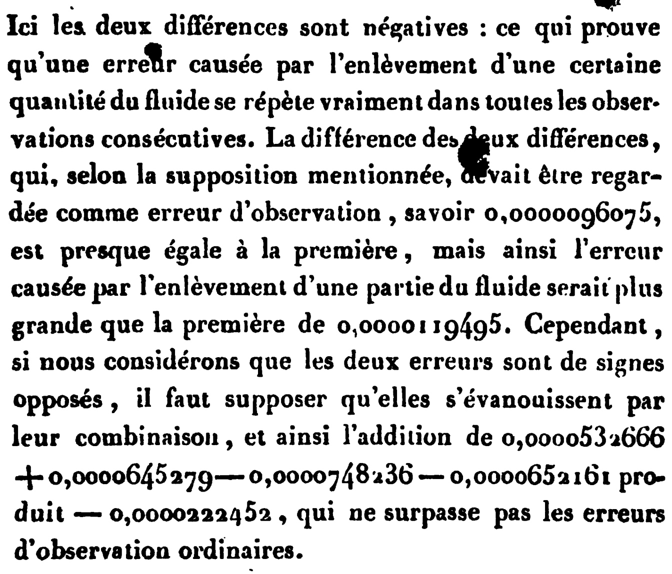
Les deux différences sont positives : ce qui semble prouver que l'erreur causée par l'enlèvement d'une certaine quantité du fluide, se répète dans toutes les observations consécutives. Si nous supposions que la première différence est égale à cette erreur, alors l'erreur de l'observation serait égale à la différence de ces deux différences, savoir = 0,0000112613. Ce dernier nombre est petit ; mais si l'erreur causée par l'enlèvement d'une partie du fluide était vraiment = 0,0000532666, et si la même erreur, de la même grandeur et du même signe, se répétait sept fois, leur somme serait trop grande pour être compatible avec une exactitude suffisante. Cependant nous verrons qu'il n'en est pas ainsi : car les deux autres comparaisons donnent un résultat différent. Nous avons :

Troisième comparaison.

1	$t = 21°$ C.	V	$= 1{,}0222737303$
2	$t = 21°$ C.	V'	$= 1{,}0223485539$
		Différence	— 0,0000748236

Quatrième comparaison.

1	$t = 22°$ C.	V	$= 1{,}0233566986$
2	$t = 22°$ C.	V'	$= 1{,}0234219147$
		Différence	— 0,0000652161



Ici les deux différences sont négatives : ce qui prouve qu'une erreur causée par l'enlèvement d'une certaine quantité du fluide se répète vraiment dans toutes les observations consécutives. La différence des deux différences, qui, selon la supposition mentionnée, devait être regardée comme erreur d'observation, savoir 0,0000096075, est presque égale à la première, mais ainsi l'erreur causée par l'enlèvement d'une partie du fluide serait plus grande que la première de 0,0000119495. Cependant, si nous considérons que les deux erreurs sont de signes opposés, il faut supposer qu'elles s'évanouissent par leur combinaison, et ainsi l'addition de 0,0000532666 + 0,0000645279 — 0,0000748236 — 0,0000652161 produit — 0,0000222452, qui ne surpasse pas les erreurs d'observation ordinaires.

Pour former les équations de condition, nous employâmes trente valeurs de celles qui sont contenues dans la table, et nous prîmes entre ces trente valeurs les moyennes arithmétiques de celles qui sont doubles, en omettant les deux nombres trouvés pour 21° C. entre

lesquels la différence est trop grande. Par un calcul semblable à celui que j'ai exposé en détail dans mon premier mémoire, nous trouvâmes l'équation suivante :

$$\Delta V = 0{,}00101511148848\, t + 0{,}0000030884 0829\, t^2 - 0{,}0000000192458568\, t^3.$$

Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées sont présentées dans la table suivante :

Dilatation de l'alcool pur.

t	VOLUMES		DIFFÉRENCES.
	Calculés.	Observés.	
— 15°	0,9855331233	0,9851728466	+ 0,0003602767
— 10	0,9901769378	0,9899009257	+ 0,0002760121
— 5	0,9950040415	0,9949188825	+ 0,0000851590
0	1,0000000000	1,0000000000	0,0000000000
+ 1	1,0010181840	1,0010719455	— 0,0000537615
2	1,0020424294	1,0021021461	— 0,0000597167
3	1,0030726206	1,0031574822	— 0,0000848616
4	1,0041086423	1,0042463164	— 0,0001376741
5	1,0051503788	1,0053184860	— 0,0001681072
6	1,0061977149	1,0063071006	— 0,0001093857
7	1,0072505348	1,0073584772	— 0,0001079424
8	1,0083087233	1,0084165828	— 0,0001078595
9	1,0093721648	1,0094823005	— 0,0001101357
10	1,0104407438	1,0105547483	— 0,0001140045
11	1,0115143449	1,0116215247	— 0,0001071798
12	1,0125928525	1,0126884555	— 0,0000956030
14	1,0147641257	1,0147367523	+ 0,0000273734
16	1,0169536396	1,0168808468	+ 0,0000727928
18	1,0191604703	1,0190673795	+ 0,0000930908
20	1,0213836941	1,0212752495	+ 0,0001084446
22	1,0236223871	1,0233893066	+ 0,0002330805
25	1,0270074107	1,0267490609	+ 0,0002583498
30	1,0327133758	1,0322456572	+ 0,0004677186
35	1,0384871550	1,0379701827	+ 0,0005169723
40	1,0443143138	1,0436746428	+ 0,0006396710
45	1,0501804179	1,0496608299	+ 0,0005195880
50	1,0560710328	1,0557882086	+ 0,0002828242
55	1,0619717243	1,0619053708	+ 0,0000663535
60	1,0678680578	1,0682757181	— 0,0004076603
65	1,0737455991	1,0746064501	— 0,0008608510
70	1,0796899136	1,0811728862	— 0,0014829726

Les différences de trente valeurs comparées sont alternativement positives et négatives, d'un nombre égal, et la particularité que les différences positives et négatives ne changent qu'à deux reprises seulement, prouve peut-être qu'une erreur, causée par quelque cause inconnue, se répète dans toutes les observations consécutives jusqu'à ce qu'elle s'évanouisse. C'est ainsi que les valeurs trouvées par les températures au dessous de zéro du thermomètre, malgré toutes mes précautions, sont trop petites, et celles pour les températures les plus hautes trop grandes; de sorte que ce qui est en plus dans les ordonnées de la courbe pour celles-ci, et ce qui est en moins pour celles-là, doit être compensé par les valeurs intermédiaires. Maintenant c'est une chose bien remarquable que les différences pour les plus hautes températures, et même celles qui surpassent le point d'ébullition, sont négatives pour quelques fluides dont le point d'ébullition est à une basse température, pour l'éther sulfurique et le carbure de soufre : ce qui prouve, sans doute, que la dilatation de ces fluides par la chaleur auprès et même au dessus de leur point d'ébullition ne devient nullement plus grande, ainsi qu'on l'a supposé jusqu'à présent. Enfin les quinze différences positives donnent la somme = 0,0040077073 et les quinze négatives la somme presque égale à 0,0040077156; ainsi leur somme n'est pas plus grande que — 0,0000000083.

Pour faire les recherches sur la dilatation de l'alcool absolu aussi complètes que les autres contenues dans le premier mémoire, ensuite pour avoir une règle certaine de construction des échelles des thermomètres à l'alcool pur, j'ai fait calculer les volumes de ce fluide, dont l'u-

nité est prise au terme de la congélation de l'eau, pour tous les degrés du thermomètre centésimal de — 100° jusqu'à + 70° par un calculateur très habile, monsieur Fr. Hofmeister. Ces valeurs sont contenues dans la table suivante.

Volumes de l'alcool pur.

t	Volume.	t	Volume.	t	Volume.
—100°	0,9486184612	—61°	0,9539384030	—22°	0,9793671920
99	0,9484472516	60	0,9543684818	21	0,9802228113
98	0,9482938609	59	0,9548116658	20	0,9810870524
97	0,9481578637	58	0,9552678397	19	0,9819597399
96	0,9480392442	57	0,9557368880	18	0,9828408181
95	0,9479378872	56	0,9562186952	17	0,9837301518
94	0,9478536772	55	0,9567131458	16	0,9846276255
93	0,9477864986	54	0,9572201243	15	0,9855331235
92	0,9477362361	53	0,9577395154	14	0,9864465302
91	0,9477027740	52	0,9582712034	13	0,9873677306
90	0,9476859971	51	0,9588150729	12	0,9882966090
89	0,9476857897	50	0,9593710085	11	0,9892330499
88	0,9477020364	49	0,9599388947	10	0,9901769378
87	0,9477346218	48	0,9605186160	9	0,9911281575
86	0,9477834305	47	0,9611100569	8	0,9920865929
85	0,9478483464	46	0,9617131019	7	0,9930521291
84	0,9479292548	45	0,9623276356	6	0,9940246504
83	0,9480260399	44	0,9629535425	5	0,9950040415
82	0,9481385863	43	0,9635907072	4	0,9959901867
81	0,9482667885	42	0,9642390141	3	0,9969829706
80	0,9484105009	41	0,9648985477	2	0,9979822778
79	0,9485696382	40	0,9655685927	1	0,9989879927
78	0,9487440748	39	0,9662496334	0	1,0000000000
77	0,9489336953	38	0,9669413546	+ 1	1,0010181840
76	0,9491383842	37	0,9676436405	2	1,0020424294
75	0,9493580261	36	0,9683563759	3	1,0030726206
74	0,9495925053	35	0,9690794452	4	1,0041086423
73	0,9498417066	34	0,9698127330	5	1,0051503788
72	0,9501055144	33	0,9705561237	6	1,0061977149
71	0,9503838132	32	0,9713095020	7	1,0072505348
70	0,9506764875	31	0,9720727522	8	1,0083087233
69	0,9509834219	30	0,9728457590	9	1,0093721648
68	0,9513045010	29	0,9736284069	10	1,0104407438
67	0,9516396091	28	0,9744205805	11	1,0115143449
66	0,9519886309	27	0,9752221639	12	1,0125928525
65	0,9523514509	26	0,9760330421	13	1,0136761515
64	0,9527279556	25	0,9768530995	14	1,0147641237
63	0,9531180235	24	0,9776822206	15	1,0158566603
62	0,9535215451	23	0,9785202899	16	1,0169536396

t	Volume.	t	Volume.	t	Volume.
+17°	1,0180549481	+35°	1,0384871550	+53°	1,0596111623
18	1,0191604703	36	1,0396487783	54	1,0607914727
19	1,0202700908	37	1,0408124213	55	1,0619717243
20	1,0213836941	38	1,0419779685	56	1,0631518015
21	1,0225011647	39	1,0431453043	57	1,0643315890
22	1,0236223871	40	1,0443143138	58	1,0655109711
23	1,0247472459	41	1,0454848809	59	1,0666898326
24	1,0258756256	42	1,0466568903	60	1,0678680578
25	1,0270074107	43	1,0478302266	61	1,0690455313
26	1,0281424858	44	1,0490047743	62	1,0702221377
27	1,0292807353	45	1,0501804179	63	1,0713977614
28	1,0304220438	46	1,0513570419	64	1,0725722870
29	1,0315662958	47	1,0525345309	65	1,0737455991
30	1,0327135758	48	1,0537127693	66	1,0749175820
31	1,0338631684	49	1,0548916418	67	1,0760881204
32	1,0350155581	50	1,0560710328	68	1,0772570988
33	1,0361704294	51	1,0572508269	69	1,0784244017
34	1,0373276669	52	1,0584309085	70	1,0796899136

Le but principal de nos expériences fut de trouver le terme de la plus grande densité de l'alcool absolu, pour en faire dériver par approximation la température de sa congélation. L'équation différentielle $\frac{d.\Delta V}{dt} = 0$ donne

$$0 = 0{,}00101511488 + 0{,}000006176816\, t - 0{,}00000005773757\, t^2,$$

et par là

$$1{,}01511488 = -0{,}006176816\, t + 0{,}00005773757\, t^2,$$

dont la racine $t = -89{,}5$ est celle qui s'approche le plus du terme cherché : ce qu'on peut voir aussi en regardant les volumes calculés dans la table précédente, car on a

$$\text{pour } t = -89,\ v = 0{,}9476857897$$
$$\text{pour } t = -90,\ v = 0{,}9476859971$$

le dernier nombre un peu plus grand que le premier. Il s'ensuit aussi que la courbe qui représente la loi de la dilatation de l'alcool pur, a son point de conversion situé entre les abscisses de — 89° et — 90°, et que ce point est un peu plus proche de la dernière.

Ces recherches, dont j'ai déjà donné un aperçu rapide dans le tome XVI 1 de *Annales de physique et de chimie* de M. Poggendorff, offrent un résultat très intéressant : savoir, qu'il n'est pas possible que le point de la congélation de l'alcool pur soit à une température plus élevée que de — 89,5, où le terme de sa plus grande densité est trouvé ; mais on ne peut pas savoir avec la même certitude à quelle température plus basse sa solidification commence. Cependant, par analogie avec les autres fluides, principalement avec l'eau, on peut conclure, avec assez de vraisemblance, que ce terme ne se trouve pas à plusieurs degrés au dessous de — 90° C. ; ainsi on le peut mettre, par approximation, à — 92° C. Par là, nous avons les températures suivantes de la solidification de l'alcool selon qu'il est plus ou moins pur :

1. Un bon cognac fut solidifié, ou perdit sa fluidité, selon les observations du capitaine Parry à l'île de Melvil, par un froid naturel de — 48°,5 C.

2. L'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,801 trouvée à 20° C. est à son maximum de desité à une température de — 56°,6 C. selon nos premières expériences exposées dans le mémoire déjà cité, et par conséquent on peut supposer par approximation son terme de solidification à . . . . — 58° C.

3. L'alcool presque pur, d'une pesanteur

spécifique de 0,798, gela, selon les observations de M. Hutton, à . . . . — 79° C.

4. L'alcool pur ou l'alcool absolu, d'une pesanteur spécifique de 0,791, est à son maximum de densité à une température au dessous de — 89°,4... C.; ainsi on peut, par approximation, mettre le terme de sa solidification à . . . . — 92° C.

12. *Carbure de soufre.*

Le carbure de soufre me semblait être un fluide très propre pour compléter la série de nos expériences, comme j'ai déjà dit dans mon premier Mémoire, page 106. Nous résolûmes donc d'examiner la loi de sa dilatation par la chaleur. M. L. Gmelin eut la bonté de nous fournir de ce fluide dans un état pur; j'en ai cherché la pesanteur spécifique, mais il m'est impossible de trouver maintenant la feuille sur laquelle j'avais écrit le résultat de cette expérience.

Nous nous servîmes de l'appareil *B*, et le grand froid pendant les derniers jours de janvier 1830 nous permit de mesurer les condensations de ce fluide jusqu'à plusieurs degrés au dessous de zéro. Pour cela, nous employâmes le procédé que j'ai décrit plus haut, savoir : un verre assez grand, rempli d'alcool ordinaire, fut mis dans un mélange de neige et d'acide sulfurique étendu d'eau. Ce mélange avait déjà été refroidi dans un plus grand vaisseau rempli de neige et de sel commun. De cette manière il nous fut possible de refroidir notre appareil jusqu'à 30 degrés C. au dessous de zéro; mais pour être tout-à-fait

sûrs d'être parvenus à une température stationnaire, et seulement très peu variable à volonté au dessus et au dessous du point cherché, nous ne commençâmes les observations qu'à — 25° C., puis à — 22°,5; et enfin à — 20° C., qui est le premier résultat dont nous avons fait usage pour le calcul. La manière de faire les expériences dont je vais parler est un peu différente de celle que nous avions employée précédemment; car la plupart de nos observations furent faites au dessous de zéro, parce que nous avions trouvé la juste méthode pour les faire avec assez de certitude. D'ailleurs nous avions négligé de recommencer une nouvelle série d'observations du terme de la congélation de l'eau; de sorte que nous ne pouvions pas, en calculant, prendre ce terme pour point de départ; et ainsi il fallait changer un peu la manière de calculer les valeurs trouvées, en montant et descendant du point de zéro. Cela fut d'autant plus difficile qu'il fallait enlever huit fois une quantité du fluide: deux fois pour les degrés au dessous et six fois pour ceux au dessus de zéro, à cause de la grande dilatation de ce fluide par la chaleur.

Pour l'appareil nommé B, dont nous avons aussi fait usage pour le carbure de soufre, nous avons:

$$a = 11955{,}9846153857\ldots$$

Comme cette valeur est déterminée à 0° C. de température et $\theta = 23{,}45$ divisions marquées sur le tuyau du verre de cet appareil, et en mesurant la dilatation du carbure de soufre θ' fut trouvé $= 92{,}5$ il y a $92{,}5 - 23{,}45 = 69{,}05$ et ainsi

$$a = 12025{,}0346153857\ldots$$

Alors, comme j'ai expliqué déjà plus haut

$$\frac{1}{a} = 0{,}000083159843 77463\ldots$$

Pour trouver les valeurs de $1 + \Delta V$, il fallait commencer de $t = 0°$ et calculer selon la méthode employée pour tous les fluides, en nommant $1 + \frac{n'}{a} = A'$, et $A' + \frac{a + n''}{a(a + m')}(n'' - m') = A''$, etc. De ce même terme, savoir $t = 0°$, il fallait partir pour chercher les valeurs de $1 - \Delta V$, qui appartiennent aux degrés au dessous de zéro, en désignant $1 - \frac{n_{,}}{a} = A_{,}$ et $A_{,} - \frac{a + n_{,,}}{a(a + m_{,})}(n_{,,} - m_{,}) = A_{,,}$, etc. De cette manière nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Carbure de soufre.

t	$\theta_{,,,}$	$-n_{,,,}$	$-n_{,,,} - m_{,,}$	$A_{,,} - \frac{a + n_{,,,}}{a(a + m_{,,})}(n_{,,,} - m_{,,})$	$1 - \delta t_{,,,}$	Volume.
20°	74,50	18,00	—105,00	0,9786535622	0,9994611080	0,978126173724
19	80,00	5,50	— 90,50	0,9796723958	0,9994880526	0,979170855099
18	100,25	— 7,75	— 77,25	0,9807525595	0,9995149972	0,980276691742
17	113,00	—20,50	— 64,50	0,9817915695	0,9995419418	0,981541851909
16	126,75	—34,25	— 50,75	0,9829122865	0,9995688864	0,982488539625
15	139,25	—46,75	— 38,25	0,9839311200	0,9995958310	0,983533446557
14	152,50	—60,00	— 25,00	0,9850110835	0,9996227756	0,984639513346
13	165,00	—72,50	— 12,50	0,9860299174	0,9996497202	0,985684550735
t	$\theta_{,,}$	$-n_{,,}$	$-n_{,,} - m_{,}$	$A_{,} - \frac{a + n_{,,}}{a(a + m_{,})}(n_{,,} - m_{,})$	$1 - \delta t_{,,}$	Volume.
13	40,50	52,00	—142,50	0,9860193339	0,9996497202	0,985673951286
12	53,00	39,50	—130,00	0,9870487507	0,9996766648	0,986729603027
11	65,00	27,50	—118,00	0,9880569906	0,9997036994	0,987744145779
10	76,75	15,75	—106,25	0,9891046425	0,9997305540	0,988858132056
8	103,75	—11,25	— 79,25	0,9912281824	0,9997844432	0,991014516422
6	131,00	—38,50	— 52,00	0,9934725107	0,9998383324	0,993311698499
5	144,60	—52,10	— 38,40	0,9945925161	0,9998652770	0,994458521683
4	157,00	—64,50	— 26,00	0,9956594975	0,9998922216	0,995512191871

$t_{,}$	$\theta_{,}$	$-n_{,}$		$1-\frac{n_{,}}{a}$	$1-\delta t_{,}$	Vo
$-4°$	39,75	$-32,75$		0,9956593182	0,9998922216	0,995
-2	65,50	$-27,00$		0,9977546842	0,9999461108	0,997
0	92,5	0,00		1,0000000000	1,0000000000	1,000
t'	θ'	n'		$1+\frac{n'}{a}$	$1+\delta t'$	Vo
5	139,25	66,75		1,0055509195	1,0001347230	1,005
6	173,75	81,25		1,0067567375	1,0001616676	1,006
t''	θ''	n''	$n''-m'$	$A'+\frac{a+n''}{a(a+m')}(n''-m')$	$1+\delta t''$	Vo
6	40,00	$-32,50$	13,00	1,0066459522	1,0001616676	1,006
10	94,75	2,25	67,75	1,0112473015	1,0002694460	1,011
15	164,25	68,75	134,25	1,0168585837	1,0004041690	1,017
16	174,75	82,25	147,75	1,0179756562	1,0004311136	1,018
t'''	θ'''	n'''	$n'''-m''$	$A''+\frac{a+n'''}{a(a+m'')}(n'''-m'')$	$1+\delta t'''$	Vo
16	40,50	$-32,0$	13,50	1,0179863977	1,0004311136	1,018
20	96,75	3,25	68,75	1,0226859327	1,0005388920	1,023
25	164,00	71,50	137,00	1,0284867699	1,0006736150	1,029
26	178,50	86,00	151,50	1,029719607	1,0007005596	1,030
t^{IV}	θ^{IV}	n^{IV}	$n^{\text{IV}}-m'''$	$A'''+\frac{a+n^{\text{IV}}}{a(a+m''')}(n^{\text{IV}}-m''')$	$1+\delta t^{\text{IV}}$	Vo
30	88,00	$-4,50$	70,00	1,0343111092	1,0000083380	1,035
35	158,00	65,50	140,00	1,0405354485	1,0009430610	1,041
t^{V}	θ^{V}	n^{V}	$n^{\text{V}}-m^{\text{IV}}$	$A^{\text{IV}}+\frac{a+n^{\text{V}}}{a(a+m^{\text{IV}})}(n^{\text{V}}-m^{\text{IV}})$	$1+\delta t^{\text{V}}$	V
40	117,00	24,50	71,25	1,0467248278	1,0010777840	1,048
45	187,50	93,00	141,75	1,0528490562	1,0012125070	1,054
t^{VI}	θ^{VI}	n^{VI}	$n^{\text{VI}}-m^{\text{V}}$	$A^{\text{V}}+\frac{a+n^{\text{VI}}}{a(a+m^{\text{V}})}(n^{\text{VI}}-m^{\text{V}})$	$1+\delta t^{\text{VI}}$	V
50	106,00	13,50	72,00	1,0591838168	1,0013472300	1,060
55	190,25	87,75	146,25	1,0657165587	1,0014819530	1,067
t^{VII}	θ^{VII}	n^{VII}	$n^{\text{VII}}-m^{\text{VI}}$	$A^{\text{VI}}+\frac{a+n^{\text{VII}}}{a(a+m^{\text{VI}})}(n^{\text{VII}}-m^{\text{VI}})$	$1+\delta t^{\text{VII}}$	V
60	107,50	13,00	74,50	1,0723519198	1,0016166760	1,074
[illegible]	185,00	80,50	150,00	1,0790763664	1,0017513990	1,080

Comme pour l'alcool, la table précédente donne les moyens de s'assurer de l'exactitude des résultats des observations, avant et après les enlèvements d'une quantité sensible du fluide ; c'est-à-dire qu'il y a quatre fois

deux valeurs correspondantes, deux fois au dessus et deux fois au dessous de zéro, les premières sont :

Première comparaison.

1	$t = 16°$.	$V = 1,018412518458$
2	$t = 16°$.	$V' = 1,018425265540$
	Différence	$= + 0,000012747082$

Seconde comparaison.

1	$t = 6°$.	$V = 1,006919497252$
2	$t = 6°$.	$V' = 1,006806693945$
	Différence	$= - 0,000114803307$

Les différences sont de signes opposés : ce qui prouve bien que la méthode n'est pas soumise à une erreur constante ; mais il faut avouer que la dernière différence est plus grande qu'à l'ordinaire, et ainsi il s'ensuit qu'une des observations pour 6° n'est pas aussi exacte qu'on le désire. Maintenant il est impossible de trouver la cause de l'erreur, qui d'ailleurs ne peut influer que très peu sur le résultat entier ; et ainsi il faut prendre la moyenne des deux valeurs dont on ne peut pas distinguer la plus juste. Les résultats correspondans au dessous de zéro sont les suivans.

Troisième comparaison.

1	$t = 4°$.	$V = 0,995512191871$
2	$t = 4°$.	$V'' = 0,995512012630$
	Différence	$= - 0,000000179241$

Quatrième comparaison.

$$1.\quad t = 13^\circ. \qquad V = 0{,}98568453o735$$

$$2\quad t = 13^\circ. \qquad V' = 0{,}98567395128 6$$

$$\text{Différence} = -\,0{,}0000105 79449$$

Les différences sont toutes deux négatives, mais en même temps très petites : principalement la première, qui ne surpasse pas de beaucoup l'unité du septième ordre des décimales.

Pour former les équations de condition, nous avons employé toutes les valeurs contenues dans la table, en prenant les moyennes arithmétiques de celles qui sont doubles. Ainsi, en calculant nous avons trouvé l'expression analytique pour la dilatation du carbure de soufre par la chaleur, ou pour l'accroissement de son volume, le volume de ce fluide à 0° du thermomètre centésimal pris pour l'unité :

$$\Delta V = 0{,}0011256906 38968\,t + 0{,}0000017150 49347\,t^2 + 0{,}0000000012 1166076569\,t^3.$$

Je fus extrêmement surpris de voir que cette équation ne contenait aucun terme négatif et s'écartait par là de toutes les précédentes. Maintenant, si l'on fait la comparaison de celle-ci avec celles qui ont été trouvées pour les autres fluides que nous avons examinés, on découvre la plus grande ressemblance entre la courbe de la dilatation de l'huile grasse et du carbure de soufre, et il est même très vraisemblable que toutes deux eussent reçu la même forme, si nous avions voulu chercher un quatrième terme pour celle du carbure de soufre : ce qui ne fut pas

nécessaire pour ce fluide dont le point d'ébullition est très bas. Une chose surprenante, c'est la ressemblance de la loi de dilatation de ces deux fluides, dont une partie constituante (le carbone) est la même. Les valeurs trouvées par l'observation et par le calcul sont mises ensemble dans la table suivante :

Carbure de soufre.

t	Volum. calculés.	Volum. observés.	Différences.
— 20°	0,9781625137	0,9781261737	+ 0,0000363400
— 19	0,9792226998	0,9791708551	+ 0,0000518447
— 18	0,9802861781	0,9802766917	+ 0,0000094864
— 17	0,9813529555	0,9813418519	+ 0,0000111036
— 16	0,9824230394	0,9824885396	— 0,0000655002
— 15	0,9834964371	0,9835334455	— 0,0000370085
— 14	0,9845731559	0,9846395133	— 0,0000663574
— 13	0,9856532030	0,9856792410	— 0,0000260380
— 12	0,9867365857	0,9867296030	+ 0,0000069827
— 11	0,9878233112	0,9877441458	+ 0,0000791654
— 10	0,9889133868	0,9888381320	+ 0,0000752548
— 8	0,9910361767	0,9910145164	+ 0,0000216603
— 6	0,9933075362	0,9933118985	— 0,0000043623
— 5	0,9944142716	0,9944583217	— 0,0000440501
— 4	0,9955246007	0,9955121022	+ 0,0000124985
— 2	0,9977554692	0,9977009160	+ 0,0000545532
0	1,0000000000	1,0000000000	— 0,0000000000
+ 5	1,0056714808	1,0056863904	— 0,0000149096
6	1,0068161475	1,0068630956	— 0,0000469485
10	1,0114296229	1,0115197778	— 0,0000901549
15	1,0172753350	1,0172495584	+ 0,0000257766
16	1,0184550658	1,0184188920	+ 0,0000361738
20	1,0232095258	1,0232350489	— 0,0000255231
25	1,0292331040	1,0231795741	+ 0,0000535299
26	1,0304486261	1,0304409871	+ 0,0000076390
30	1,0353469784	1,0353473438	+ 0,0000003654
35	1,0415520577	1,0415167367	+ 0,0000353210
40	1,0478492508	1,0478529711	— 0,0000037203
45	1,0542394662	1,0541256431	+ 0,0001138231
50	1,0607236129	1,0606107810	+ 0,0001128319
55	1,0673025994	1,0672958805	+ 0,0000067189
60	1,0739775347	1,0740855654	— 0,0001082307
65	1,0807487273	1,0809662597	— 0,0002175324

Les différences changent de signes : ce qui prouve la justesse du calcul ; d'ailleurs elles ne sont pas plus

Qu'il me soit permis de faire observer en passant que je n'ai pas oublié la recherche du point de la plus grande densité du carbure de soufre : ce qui fut le but principal de nos expériences sur la dilatation de l'alcool pur. Selon le résultat du calcul, le carbure de soufre n'a pas un maximum de densité, et ainsi n'est pas soumis à une augmentation de volume en devenant solide, de même que l'huile grasse dont la dilatation a la plus grande ressemblance avec celle du carbure de soufre. L'équation différentielle

$$\frac{d.\Delta V}{dt} = 0 = 0{,}112569 + 0{,}0003430098\,t + 0{,}000000363498\,t^2$$

n'a que des racines impossibles pour toutes les valeurs de $-t$, et c'est pour cela qu'on ne peut pas, de la manière employée pour l'alcool pur, trouver, par approximation, le point de congélation de ce fluide.

Les recherches que jusqu'ici j'ai eu l'honneur de faire connaître sont d'une grande importance pour la thermométrie. On sait bien que les thermomètres à mercure sont d'une exactitude suffisante pour les températures entre environ — 25° C. et + 100° C.; et les recherches excellentes de MM. Dulong et Petit, dont j'ai parlé plus haut, ont donné aux physiciens un instrument aussi utile que commode pour mesurer les degrés de la chaleur jusqu'au point d'ébullition du mercure. C'est ainsi que la thermométrie, pour la mesure des températures entre — 25° et + 350° C., peut être considérée comme parfaite. Mais il n'existe pas un instrument même passablement exact pour mesurer les degrés de froid qui s'obser-

vent ordinairement tous les hivers dans les régions boréales bien cultivées et assez peuplées, où l'industrie et même la science commencent à fleurir ; ni à plus forte raison dans celles où, par un rare amour des sciences, quelques voyageurs célèbres ont fait un triste séjour. On se sert bien des thermomètres à alcool; mais, sans parler de tous les autres exemples, il est bien sûr qu'aucun physicien n'a lu sans un profond regret les plaintes du capitaine Parry sur l'inexactitude des thermomètres à alcool dont il se servait pour ses observations météorologiques à Port-Bowen. Ces thermomètres présentaient une différence qui n'était pas moindre que de 17° F., et même ceux dont le capitaine Franklin se servait, faisaient voir une différence de 8° F. dans un froid beaucoup moindre que celui qui a été mesuré par son compatriote. Ainsi comme M. Parry se servait de dix thermomètres faits par les artistes anglais les plus célèbres, que doit-on penser de ceux qui sont faits par des mécaniciens ordinaires ?

Cependant, d'après nos recherches, il est tout clair que l'alcool n'est pas un fluide absolument convenable pour la construction des thermomètres, et on s'en sert seulement par une coutume usitée depuis long-temps. Les artistes qui font les thermomètres, ne peuvent pas eux-mêmes exécuter la rectification difficile de l'alcool pur, et d'ailleurs ce fluide conservé plusieurs jours, dans un verre même assez bien fermé, ou exposé peu de temps à l'air atmosphérique, attire une quantité de vapeurs aqueuses, se mêle avec un peu d'eau et perd son expansion régulière par la chaleur. C'est à cause de cela que Parry a trouvé les thermomètres à alcool colorés moins sûrs que ceux à alcool non coloré; et je suppose qu'un

froid intense cause une séparation de l'alcool pur et de l'eau qu'il contient, qu'ainsi la substance perd une grande partie de sa fluidité : ce que nous avons observé pour l'alcool commun déjà à — 25° jusqu'à — 30° C.

Ainsi le pétrole rectifié est beaucoup plus convenable pour la fabrication des thermomètres, comme je l'ai dit dans mon premier Mémoire, page 354; mais le meilleur fluide pour cet objet, c'est sans doute le carbure de soufre. La rectification du pétrole et la fabrication du carbure de soufre peuvent être exécutées par tout chimiste d'une habileté ordinaire, et ces deux fluides, s'ils sont bien faits et convenablement conservés, n'éprouvent aucune altération. Le point de congélation du pétrole est, selon mes recherches, au dessous de — 71° C. et celui du carbure de soufre peut être encore plus bas; du moins personne ne pouvait jusqu'à présent faire geler ni l'un ni l'autre par le froid artificiel le plus intense.

Alors, quand on veut comparer ces trois fluides, pour juger lequel est le plus propre à la construction des thermomètres, il faut distinguer :

1. A l'égard de la pureté le carbure de soufre a la préférence, parce que, bien fabriqué, il est toujours de la même qualité; le pétrole a le second rang, parce qu'il peut être plus ou moins rectifié; l'alcool a le dernier rang, parce qu'il est extrêmement difficile de le faire absolument pur et qu'il change de qualité par l'influence de l'humidité atmosphérique.

2. Si l'on considère la grandeur de la dilatation, ou l'augmentation absolue de volume par la chaleur, le carbure de soufre a le premier rang, l'alcool le second et le pétrole rectifié le troisième; car la comparaison pour

50° C. donne les rapports 60913 : 56071 : 52652. Il est bien sûr, à la vérité, que cette qualité n'est presque d'aucune importance, car la dilatation du pétrole est plus grande que celle du mercure, et ainsi suffisante pour la construction des thermomètres ; cependant, pour des tuyaux également larges, la boule peut être d'autant plus petite que la dilatation du fluide contenu est plus grande, et le thermomètre devient d'autant plus sensible que la boule est plus petite.

3. En ce qui concerne la régularité de la dilatation, le carbure de soufre a le premier rang, le pétrole le second et l'alcool le troisième, comme on peut le voir en regardant les formules analytiques pour l'augmentation de leur volume. Pour le carbure de soufre

$$\Delta V = 0{,}0011256\,t + 0{,}000001715\,t^2 + 0{,}0000000121166\,t^3$$

Pour le pétrole

$$\Delta V = 0{,}00098855\,t + 0{,}000002120\,t^2 - 0{,}0000000002676\,t^3 + 0{,}00000000019507\,t^4$$

Pour l'alcool pur

$$\Delta V = 0{,}00101511\,t + 0{,}00000030884\,t^2 - 0{,}00000000019245\,t^3$$

Ainsi le premier terme contient pour le carbure de soufre presque toute l'augmentation de volume. La valeur relative du premier terme et de la somme des autres est représentée par la table suivante :

Pour 10 *degrés centésimaux.*

	Premier terme.	Somme des autres termes.	Différence.
Carbure de soufre	=0,011256	0,00017271	0,0110843
Pétrole	=0,009885	0,00018725	0,009689
Alcool pur......	=0,010151	0,00028996	0,009861

Pour 100 *degrés centésimaux.*

Carbure de soufre	=0,112560	0,018361	0,094209
Pétrole	=0,098855	0,013950	0,084905
Alcool pur......	=0,101511	0,011639	0,089872

On voit par là que le premier terme est toujours de la plus grande influence sur l'augmentation de volume dans le carbure de soufre, et qu'il surpasse de plus la somme des autres termes. D'ailleurs, comme les trois termes de la formule pour la dilatation du carbure de soufre sont positifs, on peut, sans beaucoup de peine, trouver un moyen pour obtenir une graduation assez exacte de l'échelle d'un thermomètre rempli de ce fluide.

4. Le point d'ébullition est le plus haut pour le pétrole et le plus bas pour le carbure de soufre, d'où il résulte que le dernier fluide est le moins convenable pour la construction des thermomètres. Cela est vrai; mais comme de tels thermomètres ne peuvent être destinés qu'à la mesure de températures très basses, je crois que cet argument n'est pas de grande importance. D'ailleurs, il résulte de nos expériences qu'on peut graduer leur échelle jusqu'à 65° C., et peut-être même jusqu'à 70° C.; car en échauffant notre appareil de la forme d'un thermomètre jusqu'à 65° C., nous n'avons observé aucun signe d'une ébullition commençante.

Il suit de ces recherches que des thermomètres à pétrole, et principalement à carbure de soufre, doivent avoir une grande préférence sur les thermomètres usuels à alcool, pour mesurer les degrés d'un froid intense, principalement au dessous du terme de la congélation du mercure, et je souhaite beaucoup que de tels thermomètres, qui ne sont ni chers ni difficiles à fabriquer, soient faits et employés pour ladite mesure, soit pour la météorologie, soit pour d'autres recherches scientifiques, dans des régions où cela est possible par l'intensité du froid naturel.

On sait bien que par la méthode ordinaire de graduer l'échelle des thermomètres à mercure, savoir : de chercher les deux points fixes et de diviser l'espace qui existe entre eux en 100 parties, n'est pas applicable aux thermomètres à fluides, dont la ligne de dilatation n'est pas une droite, mais une courbe. Ainsi les degrés au dessus de zéro deviennent successivement plus grands, et ceux au dessous de ce terme successivement plus petits, comme les ordonnées de la courbe de leur dilatation. C'est pour cela que j'ai parlé dans mon premier Mémoire, page 332, de la grandeur des différences entre les degrés égaux, employés ordinairement dans les thermomètres à alcool, et les degrés inégaux qui seuls sont justes. Pour ne pas répéter ici une chose qui est déjà dite dans ce mémoire, et qui n'est nullement inconnue aux physiciens, je veux plutôt communiquer ici les moyens pratiques pour la graduation des thermomètres à alcool pur, à pétrole et à carbure de soufre.

Je suppose premièrement que les tuyaux de tous ces thermomètres soient d'un calibre absolument exact, ou

au moins sans inexactitude appréciable, et deuxièmement que sur dix degrés consécutifs la différence entre chacun d'entre eux soit trop petite pour qu'on y ait égard ; alors la méthode facile que je vais proposer, seulement pour la pratique, suffira pour la construction d'échelles thermométriques assez justes. Pour cela il faut chercher le terme du zéro de la manière connue, après cela le point de 10° C. en échauffant le thermomètre à graduer et ensemble un thermomètre à mercure bien examiné, par le moyen d'une assez grande quantité d'eau ; et enfin le point de 10° au dessous de zéro, en les mettant de la même manière dans un verre rempli d'une assez grande quantité d'alcool ordinaire, refroidi par un mélange frigorifique. On peut savoir à l'instant même si cette opération a été exécutée avec une exactitude suffisante, parce que la longueur de l'échelle trouvée pour les 10 degrés au dessous de zéro, doit être un peu plus petite que celle au dessus pour le même nombre de degrés. Alors, si l'on prend la longueur de l'échelle du zéro jusqu'à 10° C. pour unité, les longueurs des espaces de dix en dix degrés sont :

1° pour l'alcool pur,

depuis 0° jusqu'à	10°	=	1,000000
10	20	=	1,010830
20	30	=	1,022041
30	40	=	1,033227
40	50	=	1,045154
50	60	=	1,056835
60	70	=	1,067534

depuis 0° jusqu'à	— 10°	=	1	— 0,009721
— 10	— 20	=	1	— 0,018707
— 20	— 30	=	1	— 0,026863
— 30	— 40	=	1	— 0,034065
— 40	— 50	=	1	— 0,040198
— 50	— 60	=	1	— 0,04[illegible]
— 60	— 70	=	1	— 0,048803
— 70	— 80	=	1	— 0,050801
— 80	— 90	=	1	— 0,051518
— 90	— 100	=	1	— 0,050596

2° pour le pétrole rectifié,

depuis 0° jusqu'à	10°	=	1,000000
10	20	=	1,010260
20	30	=	1,020718
30	40	=	1,031332
40	50	=	1,042154
50	60	=	1,053439
60	70	=	1,065170

depuis 0° jusqu'à	— 10°	=	1	— 0,009549
— 10	— 20	=	1	— 0,018492
— 20	— 30	=	1	— 0,026610
— 30	— 40	=	1	— 0,033596
— 40	— 50	=	1	— 0,039165
— 50	— 60	=	1	— 0,049484

3° pour le carbure de soufre,

depuis 0° jusqu'à	10°	=	1,000000
10	20	=	1,011646
20	30	=	1,023646

techniques ou administratives qui ne sont pas de son ressort. Cependant, six années se sont écoulées depuis qu'elle a donné son approbation aux moyens qu'on vient d'indiquer, sans que rien autorise à dire que le rapport de la commission ait porté ses fruits.

Ne serait-ce point que lorsqu'on réclame une garantie contre les faussaires, on est disposé à s'exagérer le dommage matériel qu'ils causent à la société? Ne serait-ce point que s'il s'agit d'appliquer un remède préventif, avant d'en accepter l'embarras ou la dépense, on se livre à des calculs plus froids, et que rassuré par leurs résultats, on évalue trop bas alors les avantages qu'on doit espérer des moyens de sûreté qu'on avait sollicités avec tant d'instance?

Sans doute, on peut être rassuré quand on voit que les falsifications d'écriture sont presque toujours reconnues, si elles portent sur des papiers de commerce ou sur des actes qui intéressent les particuliers; mais doit-on oublier qu'elles échappent souvent à l'œil de la justice, lorsqu'il est question de pièces administratives, de passeports, ou, en général, de papiers qui ne peuvent être soumis qu'à des vérifications rapides?

Toutes les craintes s'évanouissent, quand on se rappelle que la juste terreur qu'inspirent les investigations de la chimie, la menace d'une peine infamante, sont là pour arrêter la main du faussaire; mais ces craintes reparaissent plus vives, quand on songe à l'extrême facilité avec laquelle on peut effacer l'encre ordinaire sur le papier ordinaire, à la facilité avec laquelle on se procure les agens chimiques nécessaires à l'exécution des faux;

tentations continuelles auxquelles succombe, tôt ou tard, une conscience déjà pervertie.

Admettons d'ailleurs que tous les faux soient reconnus, que tous les faussaires soient démasqués, soient punis! La fortune publique, les fortunes privées seront garanties; l'application des lois aura son cours; mais la morale sera-t-elle satisfaite? Non, sans doute, et il n'en faudrait pas moins chercher des moyens qui, en rendant les faux impossibles, vinssent opposer aux faussaires d'insurmontables obstacles, ou qui, en les rendant très difficiles, vinssent les obliger à ces longs tâtonnemens, à ces longs préparatifs, pendant lesquels une hésitation salutaire descendrait dans leur âme et les ramènerait à de meilleures pensées.

C'est probablement en se laissant guider par des considérations de cette nature, que M. le garde-des-sceaux, venant demander à la science des armes contre un abus si déplorable des lumières que la science répand dans la société, plaçait en première ligne, en 1826, la découverte d'un moyen propre à prévenir la falsification des actes publics ou privés.

Mais, en même temps, il appelait l'attention de l'Académie sur un fait d'un autre ordre, le blanchîment des vieux papiers timbrés.

Quelques années se sont écoulées depuis que l'Académie, répondant aux vœux de M. le ministre de la justice, lui fit connaître, sur ces deux points, les résultats de son expérience.

Depuis lors, l'administration semblait avoir perdu de vue ces graves intérêts, quand une lettre de M. le ministre des finances est venue récemment montrer qu'elle

cherchait à mettre en pratique les conseils de l'Académie, en ce qui concerne la fabrication du papier timbré.

Mais M. le ministre des finances, convaincu sans doute que l'encre indélébile dont l'Académie avait publié la recette, suffisait pour empêcher les faux à l'avenir, s'est préoccupé plutôt de la nécessité de protéger les intérêts du fisc, que du besoin de s'opposer à la falsification des actes publics ou privés.

Il consulte donc l'Académie sur les essais tentés par la direction de l'enregistrement et des domaines, et il demande si les papiers qu'elle a fabriqués peuvent empêcher le lavage des vieux papiers timbrés, et subsidiairement les faux par altération d'écriture, plaçant ainsi au second rang la question que M. le garde-des-sceaux mettait au premier.

L'Académie comprendra facilement qu'en donnant à M. le ministre de la justice les moyens de prévenir les faux, et subsidiairement de s'opposer au lavage des vieux papiers timbrés, on répond aussi aux questions que M. le ministre des finances nous adresse.

En effet, l'opération du lavage des papiers timbrés ne peut se faire qu'en fabrique, et par des moyens économiques; car la feuille de papier timbré à blanchir coûte quelque chose; et une fois blanchie, elle se vend moins cher que le papier timbré neuf. Un léger obstacle suffirait donc pour faire cesser ce commerce.

Il n'en est plus ainsi des faux en écriture publique ou privée : ici les obstacles les plus grands sont nécessaires, car l'honneur, la fortune des citoyens, la paix publique elle-même, peuvent être sans cesse menacés. Ici toutes les ressources de la science et des arts doivent

intervenir; car il ne s'agit plus de s'opposer à ces lavages économiques dont on vient de parler, mais bien de déjouer l'habileté de gens qu'un grand intérêt excite, et qui ne craignent pas de consacrer beaucoup de temps, d'argent et d'adresse à l'accomplissement de leurs coupables vues.

Aussi, votre nouvelle commission, de même que l'ancienne, a-t-elle cru convenable de placer au premier rang la question des faux en écriture et s'est-elle laissé diriger par ce point de vue, dans l'examen des papiers qui lui étaient soumis.

Elle a pensé qu'elle ne pouvait se renfermer dans les limites indiquées par la lettre de M. le ministre des finances, elle a cru qu'un rapport général était indispensable, et elle s'est dévouée à un travail long et minutieux dont nous sommes demeurés plus particulièrement chargés, M. d'Arcet et moi.

Elle s'est donc entourée de toutes les lumières, elle a entendu non seulement les organes officiels de l'administration, mais aussi tous les particuliers qui pouvaient l'aider de leur expérience.

Ce n'est qu'au moment où, éclairés par des discussions approfondies et répétées, tous les membres de la commission, composée de MM. Gay-Lussac, Dulong, et de la section de chimie toute entière, se sont rangés à un commun avis, qu'elle a cru pouvoir soumettre à l'Académie un rapport général sur les questions qui lui étaient posées, ou que la nature des choses a dû soulever pendant le cours de ses délibérations et de ses expériences.

§ I. *Examen du papier proposé par l'administration de l'enregistrement et des domaines.*

Le papier timbré, actuellement en usage, porte trois signes distinctifs : au milieu de la feuille, les armes de France en filigrane; au sommet et à gauche, un timbre sec et un timbre à l'encre grasse.

Rien de plus illusoire que ce système de précautions. En effet, toute écriture délébile, c'est-à-dire en encre ordinaire, déposée sur un papier timbré, pourra facilement être effacée en totalité, sans laisser de traces et sans que les trois timbres que la feuille porte éprouvent la moindre altération.

Mais si les timbres étaient délébiles, c'est-à-dire s'ils étaient formés d'une encre identique avec celle qui forme l'écriture, ou plutôt si le papier timbré était couvert tout entier d'un dessin imprimé avec de l'encre ordinaire, on ne pourrait plus blanchir l'écriture sans effacer ce dessin lui-même; et dès-lors le papier timbré perdrait son caractère distinctif : il n'existerait plus.

Ainsi, loin de revêtir le papier timbré de timbres inaltérables, il faut au contraire l'armer de timbres qui soient altérables dans une juste mesure.

Ainsi notre papier actuel n'a rien en soi qui puisse prévenir les lavages et à plus forte raison les faux en écriture. L'administration des domaines le reconnaît; mais elle voudrait combiner le système de précautions que l'ancienne commision proposait, et l'emploi du papier à la forme : ce qui a fait naître toute la série d'essais qui nous ont été adressés par M. le ministre des finances.

La commision avait proposé en effet d'épaissir la boue d'encre ordinaire, et d'imprimer à son aide, sur le papier destiné au timbre, un dessin gravé sur un cylindre en cuivre, au moyen du tour à guillocher. Ce papier de sûreté, muni d'un timbre sec officiel, eût offert à l'État la plus parfaite garantie. Les lavages auraient cessé à l'instant.

Mais l'administration du timbre, qui a constamment employé le papier fait feuille à feuille, à la main : celui qu'on nomme le *papier à la forme*; l'administration du timbre a pu hésiter, en voyant que le système d'impression indiqué par l'Académie entraînait l'emploi du papier fait à la machine, du *papier continu*; elle s'est fortement préoccupée d'une innovation qui lui a paru grave; elle s'est demandé si, sans renoncer au papier à la forme, elle ne pourrait point appliquer le système proposé par l'Académie.

Elle a donc cherché un moyen d'impression applicable au papier en feuille, et après avoir éliminé l'impression en taille-douce, l'impression lithographique, comme étant des moyens trop coûteux, elle s'est arrêtée à l'emploi des procédés de l'impression ordinaire de la typographie.

Ainsi, tandis que la commission, en conseillant l'emploi d'une vignette gravée en creux sur un cylindre de cuivre, se trouvait amenée à conseiller l'emploi du papier continu, l'administration, en cherchant à conserver son papier habituel fait à la forme, feuille à feuille, s'est trouvée conduite à son tour à faire usage d'un dessin gravé en relief et tiré à la presse typographique.

Ce qui avait décidé la commission dans son choix, c'est

que l'on est certain, d'après ce qui se passe dans l'industrie, qu'une encre aqueuse peut s'imprimer fort économiquement sur du papier continu, au moyen des cylindres.

L'administration a pensé qu'elle pourrait combiner l'emploi des procédés typographiques avec l'économie du tirage; mais en renonçant au papier continu, elle a dû modifier l'encre proposée par l'Académie.

En effet, quand on essaie avec des caractères en relief de tirer des épreuves à l'aide d'une encre aqueuse, on obtient des résultats si défectueux, qu'on trouve bientôt nécessaire de modifier cette encre. Comme on sait, l'imprimeur typographe fait usage d'une encre grasse, et tout naturellement l'administration a cherché dans l'introduction d'un corps gras ou d'un vernis, un remède aux difficultés qui l'arrêtaient.

Mais comme l'encre ordinaire, broyée avec un vernis ou un corps gras, résisterait trop à l'action du chlore, et en général à celle des agens qui l'altèrent quand elle est pure, il a fallu corriger ce défaut, et l'on y est parvenu à l'aide d'une forte addition de craie.

Ansi, l'encre de l'administration s'est trouvée composée, en définitive, de craie, de boue d'encre et de vernis; c'est ce que nous appellerons l'*encre délébile au vernis*.

Le chlore et les acides agissent sur elle comme sur l'encre ordinaire; ils l'effacent en même temps qu'ils effacent une écriture superposée; et, à cet égard, les nombreux tâtonnemens auxquels l'administration s'était livrée, avaient bien résolu la question et avaient bien fourni une encre d'une délébilité égale à celle de l'encre commune.

Mais dès le premier examen des échantillons qui nous ont été adressés par M. le ministre des finances, et qui son revêtus d'une vignette imprimée typographiquement avec l'encre délébile au vernis, trois objections très graves se sont présentées contre l'emploi de cette encre ou du moyen d'impression qui l'a rendue nécessaire.

Relativement au procédé d'impression, on sait que lorsqu'on imprime au moyen de caractères en relief, le papier se trouve foulé de telle manière que, si les caractères n'étaient pas recouverts d'encre, leur configuration n'en serait pas moins retracée sur le papier; seulement elle y serait retracée en creux, et sur tous les points refoulés, le papier serait devenu plus dense et plus lisse.

Il était évident que ce foulage résisterait à tous les agens qui effacent l'encre ordinaire ou l'encre délébile au vernis, et qu'il pourrait suffire pour guider la main du faussaire qui essaierait de rétablir la vignette effacée.

En effet, l'Académie pourra se convaincre, en examinant les échantillons que nous mettons sous ses yeux, qu'après avoir enlevé, avec le plus grand soin, tout vestige d'encre de la vignette, au moyen du chlore, des acides et de l'alcool, le foulage suffit parfaitement pour que les moindres linéamens du dessin demeurent visibles. Une main exercée leur rendrait leur nuance primitive, en suivant chaque trace à la plume, et son travail serait singulièrement facilité par la nature même du dessin, circonstance sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Il est vrai que ce travail serait long, et par conséquent trop cher, pour être en rien applicable au commerce frauduleux des papiers timbrés reblanchis; mais la présence d'un vernis qui entre dans la composition de l'en-

cre de l'administration viendrait au besoin lever cette difficulté.

On remarquera d'abord que, pour observer l'effet du foulage, nous avons traité le papier par le chlore et les acides pour enlever l'encre et la craie, puis par l'alcool pour enlever le vernis. Mais ce traitement par l'alcool serait inutile au faussaire, et il se garderait d'y recourir. Dès lors, après avoir détruit l'encre de la vignette, il en retrouverait chaque trait soit par le foulage, soit par la trace jaune produite par le vernis, soit par la transparence que ce vernis communique au papier.

Toutes ces circonstances expliqueront à l'Académie pourquoi il nous a été très facile, après avoir écrit sur le papier qui nous était soumis par M. le ministre des finances, d'effacer l'écriture en entier, et de faire ensuite rétablir la vignette en totalité ou en partie. En donnant de semblables feuilles, couvertes d'écriture ordinaire, à des personnes exercées et d'une main habile, elles ont effacé les mots que nous leur avions indiqués, elles ont rétabli et raccordé les portions de vignettes que le lavage avait détruites, et les dessins nous sont revenus dans un état tel, que le mot effacé pouvait être remplacé par tout autre mot : c'est du reste ce dont l'Académie pourra juger elle-même, en examinant les échantillons mis sous ses yeux.

Ainsi, tant par l'effet du foulage que par suite de la présence d'un vernis jaunâtre dans son encre délébile, l'administration du timbre ne s'opposerait en rien, pour ainsi dire, aux faux partiels. Leur exécution exigerait sans doute un peu plus de temps, un peu plus d'adresse, et néanmoins la commission est portée à croire que l'a-

doption d'un tel papier diminuerait peu le nombre des faux.

Quel inconvénient immense d'ailleurs que celui qui résulterait de la vente par l'état, avec un caractère officiel, d'un papier de sûreté qui n'offrirait qu'une garantie illusoire. Combien de faussaires qui seraient séduits par la pensée que leur crime demeurerait d'autant mieux caché, d'autant plus impuni, qu'au seul aspect de ce papier de sûreté, sur lequel se serait exercé leur coupable industrie, les intéressés d'abord, puis, au besoin, les juges, les jurés repousseraient tout soupçon de faux.

Mais si le papier soumis à notre examen n'offre pas ces garanties que tout honnête homme voudrait voir réunies dans les papiers qui doivent devenir les dépositaires de l'honneur et de l'intérêt de famille, il restait à s'assurer si du moins il pouvait satisfaire au premier vœu de l'administration du timbre et mettre les intérêts du fisc à l'abri.

Une feuille de papier timbré qui a servi et qu'on achète pour la laver et pour la revendre ensuite ne doit recevoir qu'une main-d'œuvre de quelques centimes pour que ce travail soit profitable. Dès lors, la moindre vignette délébile suffit pour empêcher ce trafic, si la vignette doit être reproduite à la main après le lavage.

Mais serait-il nécessaire de reproduire cette vignette à la main, en ce qui concerne le papier proposé par l'administration? Non, sans doute.

Si les progrès de la chimie multiplient les difficultés à chaque pas, lorsqu'on cherche des moyens de sûreté contre la falsification des écritures, les progrès des arts d'imitation de leur côté soulèvent une foule d'obstacles contre

lesquels la plupart des procédés viennent échouer.

Ainsi, par cela seul que l'encre de l'administration renferme un vernis, la commission pense qu'on peut contre-épreuver sa vignette sur une pierre lithographique, et reproduire par conséquent à l'infini cette même vignette sur des feuilles de vieux papier timbré blanchi : résultat qu'elle a obtenu du reste par un moyen moins direct dont il sera question plus tard. Le blanchîment du vieux papier timbré coûterait alors par feuille environ trois ou quatre centimes de plus qu'aujourd'hui : et c'est là tout ce que l'administration aurait gagné à changer son système de fabrication.

Autant vaudrait qu'elle conservât ses anciens usages. Qu'importe d'ailleurs qu'on vienne nous dire qu'une loi réclamée par l'intérêt commun rangerait à l'avenir de telles manutentions au rang des crimes : chacun répondra comme nous que, s'il suffisait d'une loi pour les empêcher, il faudrait se borner à déclarer criminel le blanchîment des vieux papiers timbrés actuels.

Après avoir rejeté le procédé d'impression, à cause du foulage qu'il occasionne, et l'encre à cause du vernis qu'elle contient, il restait à étudier le dessin choisi par l'administration du timbre, non point comme œuvre d'art, mais sous le rapport des obstacles que sa nature lui permet d'opposer aux faussaires ou aux blanchisseurs de papiers timbrés.

Ce dessin a été obtenu par une méthode assez compliquée, mais qui a pour point de départ l'application de l'ingénieux procédé à l'aide duquel M. Colas a gravé les planches du *Trésor de numismatique*. On sait que ce genre de gravure s'obtient à l'aide d'une machine qui

trace sur le cuivre des lignes parallèles qui s'écartent entre elles dans les endroits éclairés, qui se rapprochent pour former les ombres, mais qui se continuent sans interruption d'un bout de la planche à l'autre.

L'administration a voulu placer au milieu de la feuille de papier une figure de la Justice, assise, ayant environ neuf centimètres de base et de hauteur : cette figure aurait été entourée d'une vignette quelconque.

Pour obtenir la figure, on a pris pour type la planche en bronze sur laquelle M. Galle a ciselé en relief le modèle de la Justice, assise, qui occupe le centre du timbre sec ordinaire : à son aide, les procédés de M. Colas en ont fourni une représentation en creux sur une planche en cuivre.

On a tiré des épreuves de cette planche, on les a reportées sur bois, et par l'emploi des procédés ordinaires de la gravure sur bois, on a obtenu une figure semblable à la précédente, mais en relief.

La planche en bois obtenue a fourni à son tour, au moyen du polytypage, une matrice en creux, qui a donné les planches en relief nécessaires au tirage typographique.

Dès que la gravure en bois est obtenue, elle reproduit donc des planches typographiques aussi nombreuses que l'on veut, et en quelque sorte identiques avec le modèle. Mais la gravure en bois reproduit-elle fidèlement le cuivre fourni par la machine de M. Colas ? Cela ne saurait être : du moins, dans les essais mis sous nos yeux, ne reconnaissons-nous plus cette finesse, cette pureté qui distinguent tous les produits sortis des ateliers de M. Colas ; bien plus, les différens clichés ne sont certainement

pas identiques entre eux. Ainsi, quoiqu'on puisse attendre, sous le rapport de l'art, de meilleurs résultats des efforts de nos habiles graveurs en relief, le système de gravure adopté par l'administration offre un immense inconvénient, car après le travail pur et régulier d'une machine, vient une contre-épreuve sur bois, puis la gravure sur ce même bois, puis le polytypage, transformations après lesquelles l'original se trouve converti en une copie sans caractère. L'œuvre première va toujours en se détériorant.

Ainsi, par cela seul qu'on a voulu conserver le papier à la forme, on a eu recours au tirage typographique qui en a paru la conséquence, et dès lors, obligé de se plier à de telles exigences, le procédé dont M. Colas a récemment enrichi les arts, a perdu tout son mérite.

Mais laissons de côté les altérations que la figure qu'il a fournie a dû subir dans les divers transports auxquels on l'a soumise. Supposons que la figure de la Justice eût été tirée immédiatement sur le papier timbré avec le cuivre fourni par M. Colas, et cette figure, quoique plus facile à reproduire dans ce cas, en raison de sa pureté et de sa finesse, pourrait être remplacée avec profit par un dessin d'un autre genre.

En un mot, quand la commission avait proposé l'emploi d'un cylindre gravé au tour à guillocher, c'est qu'elle pensait que les dessins les plus difficiles à imiter ne sont pas ceux qui représentent des personnages et dans lesquels l'absence totale de symétrie rend les comparaisons si difficiles, si équivoques, mais bien plutôt des dessins très simples, produits par des lignes qui se rencontrent sous des angles déterminés et qui produisent ainsi une

multitude de petites figures identiques, faciles à comparer entre elles, parce que l'œil en embrasse à la fois un grand nombre.

La commission persiste plus que jamais dans cette opinion, et comment aurait-elle conservé le moindre doute sur ce point, quand elle a vu avec quelle facilité on pouvait reproduire la figure de la Justice sur les papiers soumis à son examen, après que cette figure en avait été effacée?

L'administration du timbre, en cherchant avant tout à conserver l'emploi de son papier fait à la forme, s'est donc jetée dans une voie qui lui a fait perdre successivement tous les bénéfices des divers procédés qu'elle voulait mettre à profit.

Le procédé d'impression foule le papier; si on le redresse par un satinage, la nouvelle encre délébile adoptée n'en reproduit pas moins le dessin après le blanchîment par le vernis qu'elle laisse; enfin la typographie, qui se prête mal au tirage de ces dessins d'une délicatesse infinie que l'ancienne commission avait en vue, oblige l'administration à préférer un dessin moins délicat, qui se laisse reproduire manuellement avec une déplorable facilité.

Son procédé ne préviendrait donc pas les faux, et comme l'encre qu'elle a employée et le dessin dont elle a fait choix, se prêtent aux contre-épreuves sur pierre, il ne préviendrait pas mieux le blanchîment des vieux papiers timbrés.

Votre commission ayant été ainsi amenée à reprendre l'examen rationnel des procédés que l'administration pourrait employer pour atteindre le double but qui l'oc-

cupe, nous allons exposer à l'Académie les résultats auxquels elle a cru devoir s'arrêter.

§ II. *Lavage du papier timbré.*

On l'a déjà dit, rien de plus aisé que de faire cesser le lavage du papier timbré, tel qu'il se pratique à présent; la moindre vignette délébile suffit pour cela.

Mais la difficulté n'est point là; car si la vignette adoptée peut se transporter sur pierre, on la rétablira sans peine sur le papier blanchi, et les lavages recommenceront.

Dira-t-on que la lithographie tire ses épreuves avec une encre grasse qui serait indélébile et que la fraude se décèlerait à l'instant? A cela, l'encre délébile au vernis, que l'administration vient d'essayer, fournit une réponse sans réplique, car elle est grasse et délébile : on ne peut douter qu'elle soit propre au tirage sur pierre.

Ainsi, et par cela même que la typographie et la lithographie emploient la même nature d'encre, on peut dire que toute impression obtenue par la typographie deviendrait, entre les mains du lithographe, un type susceptible de se multiplier à l'infini et à fort bon marché.

Nous avons insisté précédemment sur la facilité que la nature grasse de l'encre fournirait à celui qui se proposerait d'obtenir sur pierre une contre-épreuve de la vignette des nouveaux papiers timbrés proposés par l'administration de l'enregistrement et des domaines. Mais nous devons aller plus loin, et déclarer que cette vignette, fût-elle obtenue au moyen d'une encre aqueuse, n'en serait pas moins propre à donner une contre-épreuve fidèle. Quoi de plus aisé en effet que d'en surcharger chaque

trait à la plume, au moyen d'une encre grasse convenable à la contre-épreuve.

Pour le démontrer, il a suffi à la commission de confier une des épreuves de la vignette à un lithographe exercé, pour qu'il essayât d'en surcharger quelques parties et de les rendre ainsi propres à la contre-épreuve. Nous mettons les résultats de cet essai sous les yeux de l'Académie qui pensera comme nous et comme l'artiste qui a bien voulu nous prêter son concours, qu'il serait facile de reproduire ainsi la figure tout entière avec du temps et quelque dépense.

On objecte, il est vrai, qu'après avoir blanchi le vieux papier timbré, il faudrait y imprimer non seulement la même vignette, mais qu'il faudrait l'imprimer en encre délébile et la raccorder exactement avec le timbre sec.

A cela on répond que l'encre délébile au vernis, employée par le typographe, convient également au lithographe, et que le raccord du timbre sec avec la vignette nouvellement imprimée se ferait sinon très exactement, du moins assez bien pour laisser du doute, quand il s'agirait surtout d'un timbre sec dont le lavage aurait déformé les contours.

Ainsi, pour prévenir véritablement le lavage des vieux papiers timbrés, non pas tel qu'il se pratique aujourd'hui, mais tel qu'il se pratiquerait demain, si l'on se contentait de le rendre plus difficile, il faut réunir les conditions suivantes :

1° Le papier doit être revêtu d'un dessin obtenu par une encre aqueuse, incapable de fournir une contre-épreuve directe;

2° Le dessin doit être d'une telle délicatesse qu'il soit

impossible à la main la plus habile d'en surcharger les linéamens, au moyen d'une encre grasse;

3° Ce dessin doit être changé tous les ans, afin de prévenir toute tentative d'imitation par des moyens semblables à ceux qui auraient été employés pour l'obtenir.

Jusqu'ici, les procédés typographiques n'ont rien produit qui permette de croire qu'on puisse en tirer parti en satisfaisant à ces conditions. Le plus simple serait donc d'en revenir à l'emploi du papier continu, du cylindre gravé en creux et de l'encre épaissie, déjà proposés par l'Académie. Mais en se voyant ramenée inévitablement sur ce terrain, la commission a compris qu'elle ne pouvait plus se borner à de simples conseils, mais qu'elle devait démontrer, par des faits incontestables, toute l'efficacité de ses propositions.

Elle s'est assurée que l'encre ordinaire, épaissie avec du plâtre de mouleurs, fournit une matière parfaitement propre au tirage des cylindres.

Elle a l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie le résultat des essais qu'elle a faits avec cette encre, au moyen d'un cylindre qui sert à imprimer le papier coutil.

La commission a été plus loin, et voulant faire disparaître, autant qu'il est en elle, les difficultés qui préoccupent l'administration du timbre, elle a cherché s'il ne serait pas possible de conserver les avantages d'une encre aqueuse sans recourir à l'emploi de papier continu.

Elle a pensé que la machine d'impression, connue sous le nom de machine à planches plates, méritait d'être essayée sous ce rapport. En effet, la commission a fait tirer, par une machine de ce genre, au moyen de

l'encre ordinaire épaissie, des épreuves du dessin le plus délicat qu'elle ait pu se procurer, et elles sont très bien venues.

L'administration pourrait donc, si le prix du tirage n'était pas un obstacle, ce que nous ne saurions discuter ici, en adoptant l'emploi d'une semblable machine, substituer une planche gravée au cylindre, remplacer le papier continu par des feuilles collées bout à bout, et conserver néanmoins l'encre ordinaire convenablement épaissie sans aucun intermédiaire gras ou résineux, sans emploi de vernis.

La commission s'est enfin demandé s'il ne serait pas possible de tirer des procédés typographiques un parti plus convenable qu'on ne l'a fait, dans le but dont il s'agit.

Elle n'a trouvé qu'un seul moyen qui permette d'obtenir, par la typographie, une vignette capable d'empêcher le lavage des vieux papiers timbrés. Ce moyen consiste à tirer la vignette au moyen de deux encres, l'une délébile, l'autre indélébile.

Supposons, par exemple, que la vignette présente sur un fond de dentelle, une centaine de petits cercles semés çà et là sur toute sa surface; supposons que chaque petit cercle soit formé d'une demi-circonférence délébile et d'une demi-circonférence indélébile : ces précautions prises, le lavage du vieux papier timbré serait certainement évité.

En effet, ce lavage ayant enlevé les portions délébiles de chaque cercle, comment les rétablir? A la main? ce serait trop cher; par impression? c'est impossible : car la coïncidence de la demi-circonférence conservée par le

papier, et de celle qu'on voudrait ajouter, ne peut s'obtenir par aucun moyen.

Dans ce système, il importerait peu que l'encre délébile fût grasse ou aqueuse : car le procédé de la contre-épreuve n'y serait plus applicable.

Pour faire un commerce frauduleux d'un tel papier, il faudrait en faire une fabrique et imiter en tout les procédés qu'aurait adoptés l'administration : ce qui ne saurait se faire sans un concours de volontés, sans une sorte de publicité qui rend de telles fraudes impossibles. D'ailleurs, qui voudrait courir la chance de dépenses aussi fortes que celles qu'il faudrait faire pour cela, quand la vente du produit est entourée de tant de difficultés, quand la loi menace d'une peine si sévère !

La commission s'est adressée à MM. Didot, pour obtenir de leur complaisance quelques essais, et de leur expérience une opinion sur la valeur de ce procédé. Ces messieurs n'hésitent pas à regarder comme vaine toute tentative de réimpression sur des feuilles de papier de ce genre qui auraient été blanchies. Ils regardent comme très praticable d'imprimer par un seul tirage à deux encres une vignette analogue à celle que nous avons indiquée plus haut.

Ils ont bien voulu faire avec nous quelques essais où nous avons employé d'une part, l'encre délébile au vernis, et de l'autre une encre indélébile préparée en pâlissant l'encre typographique ordinaire au moyen d'une forte addition de sulfate de baryte. Nous mettons sous les yeux de l'Académie les résultats de ce tirage qui, malgré les imperfections inévitables dans un premier essai, nous a laissé la conviction que ce moyen pourrait

être mis en pratique avec exactitude et économie, si l'on possédait les machines à imprimer qu'il exigerait.

Mais d'après ce que nous avons vu chez MM. Didot, et d'après ce que nons connaissons des procédés typographiques, nous devons ajouter que la véritable efficacité de ce procédé se borne à prévenir le lavage du vieux papier timbré. S'il s'agissait de prévenir les faux, il ne pourrait l'emporter sur celui que l'administration du timbre propose, que par un meilleur choix de la vignette; et comme un dessin tiré typographiquement peut toujours être reproduit à la main, ce papier offrirait quelques obstacles au faussaire, sans lui en offrir d'insurmontables.

Si l'administration du timbre, renonçant au papier à la forme, adoptait l'emploi du papier continu, elle trouverait au contraire, dans les procédés du tirage au cylindre, le moyen d'obtenir un papier également propre à prévenir le lavage des vieux papiers timbrés et les faux en écriture publique ou privée.

La commission ne reculerait pas devant la discussion du mérite respectif de ces deux sortes de papier. Si on le jugeait nécessaire, elle se livrerait aux expériences qui peuvent permettre d'en caractériser les qualités. Pour le moment, elle doit se borner à dire qu'en conseillant l'emploi de procédés qui ne seraient parfaits qu'autant qu'on adopterait le papier continu, elle fait assez voir qu'elle regarde ce papier comme susceptible d'offrir à l'administration toutes les garanties qu'elle a le droit d'exiger.

Jusqu'ici, nous n'avons pas parlé d'une circonstance qui se présente assez souvent dans les diverses applications du papier timbré. Ce papier doit être propre à rece-

[illegible] des impressions par les procédés typographiques [illegible] : car il y a beaucoup d'actes qui, se répétant souvent et devant être faits sur papier timbré, sont imprimés d'avance sur ce papier, sauf quelques blancs qu'on a remplis à la main.

Le papier timbré doit donc avoir la propriété de résister au mouillage que le typographe fait subir à son papier avant d'en faire usage. La commission n'a pu se dispenser de soumettre les papiers dont elle recommande l'emploi, à ce genre d'épreuves ; et elle en met le résultat sous les yeux de l'Académie. Ils n'ont présenté aucune difficulté ; les vignettes sont demeurées nettes, et l'impression est bien venue.

On peut donc prévenir le [illegible] du vieux papier timbré par les moyens [illegible]

1° En imprimant [illegible] cylindre, sur papier continu avec [illegible] par le plâtre, des dessins [illegible]

2° En imprimant [illegible] plate, sur papier [illegible] avec l'encre ordinaire [illegible] des figures d'une extrême [illegible] mécanique.

3° En [illegible], et par les procédés [illegible] figures composées de deux [illegible]. Comme [illegible] de l'encre typographique [illegible] du sulfate de ba[illegible] pourrait, sans incon[illegible] de chapelier, de [illegible]

[illegible] les deux premiers

conviendraient seuls, s'il s'agissait de s'opposer en même temps à la falsification des écritures, nous ne devons présenter le troisième qu'en faisant toutes nos réserves. Nous en parlons ici plutôt pour mettre bien à nu le côté faible des procédés typographiques que pour en conseiller l'emploi à l'administration du timbre.

§ III. *Des faux en écriture privée ou publique.*

Nous l'avons déjà dit, la commission regarde comme inséparables la question du lavage des papiers timbrés et la question des faux en écriture publique ou privée.

Parmi ces faux, le plus difficile à faire, le plus facile à prévenir, c'est le faux partiel : c'est celui dont nous allons d'abord nous occuper.

Pour commettre un faux partiel sur des papiers recouverts d'une vignette délébile, il faudrait que cette vignette pût être réservée ou reproduite. Ces deux opérations exigent l'emploi d'un travail manuel, et il est certain qu'on peut le rendre impraticable même pour la main la plus habile.

Il faut, comme nous l'avons déjà dit, renoncer, dans la composition de la vignette, aux figures irrégulières, aux personnages, aux ornemens, pour s'en tenir à des figures géométriques, répétées d'une manière continue, et obtenues à l'aide de moyens mécaniques qui garantissent leur identité.

La commission avait conseillé, dans son ancien rapport, de se servir des dessins obtenus au moyen du tour à guillocher. Ces dessins suffisaient certainement, mais on peut faire mieux. On peut obtenir des figures

plus régulières, d'une identité bien plus absolue et de forme plus arrêtée, à l'aide de la molette, genre de gravure dans lequel, après avoir préparé une figure type, d'une perfection extrême, on peut, loin de l'altérer dans les divers transports qu'on lui fait subir, la rectifier encore et la perfectionner d'une manière pour ainsi dire indéfinie.

La commission a vu avec le plus vif intérêt les dessins de ce genre qui ont été mis sous ses yeux par un de nos plus habiles mécaniciens, M. Emile Grimpé.

Ce sont des mille-mailles composés de petits hexagones qui, vus à la loupe, présentent des figures géométriques très petites, identiques, et que les personnes les plus habiles, malgré nos instances, n'ont voulu tenter ni de reproduire ni de surcharger à la main. M. Grimpé peut varier ses dessins; il peut produire, par les procédés qu'il met en œuvre, des étoiles et modifier le nombre de leurs rayons; il peut tracer des spirales, etc., et donner ainsi au timbre le moyen de changer ses dessins à volonté.

Il existe d'ailleurs une différence essentielle entre les propositions de M. Émile Grimpé et celle de votre ancienne commission. En effet, tandis que votre commission, qui avait en vue le lavage des vieux papiers timbrés, indiquait, pour s'y opposer, l'impression d'une bande délébile de quatre centimètres, au milieu de la feuille; M. Émile Grimpé, qui cherche à prévenir toute falsification d'écriture, propose d'imprimer ses vignettes sur toute l'étendue de la feuille de papier timbré.

Votre commission, bien convaincue que les dessins de M. Émile Grimpé étaient parfaitement propres à rem-

plir ses vues, a mis un grand intérêt à s'assurer que ces dessins pouvaient se tirer au moyen d'une encre délébile. Avec le concours de cet habile artiste, elle a donc fait les essais suivans.

Ces dessins sont gravés en creux sur un cylindre : nous en avons tiré des épreuves, en l'encrant à la main, avec l'encre délébile au vernis; elles sont venues sans difficulté.

Nous avons voulu aller plus loin et tirer aussi des épreuves au moyen d'une encre aqueuse; mais quand on essaie d'encrer le cylindre à la main et de tirer l'épreuve ensuite, l'encre se dessèche trop promptement et le papier ne s'en charge pas. Quand on veut employer une encre aqueuse, il faut que l'encrage et le tirage se suivent si rapidement, que l'encre n'ait pu rien perdre de sa fluidité, lorsqu'on donne la pression qui doit la fixer sur le papier. En un mot, il faut non seulement le cylindre mis à notre disposition par M. Émile Grimpé, mais aussi la machine à imprimer dont il ferait partie.

M. Grimpé ne possède point la machine à imprimer qui nous était nécessaire, mais nous avons trouvé, par son intermédiaire, chez M. Godefroy, manufacturier à Surênes, une machine employée à imprimer en étoffe, et propre à remplir, jusqu'à un certain point, nos vues. M. Godefroy a bien voulu la mettre à notre disposition.

Le cylindre gravé par M. Grimpé étant ajusté sur la machine, nous avons imprimé quelques rouleaux de papier continu, qui a fourni des épreuves aussi nettes qu'on pouvait l'espérer d'une machine qui n'était pas destinée à l'impression du papier.

Nous avons substitué au papier continu de longs rouleaux de papier, faits en collant bout à bout des feuilles de papier à la main, et nous nous sommes convaincus que le tirage en était également possible avec d'assez bons résultats.

L'encre dont nous avons fait usage était formée de plâtre de mouleurs et d'encre double de la petite vertu, long-temps broyés ensemble. Les personnes chargées du tirage l'ont regardée comme d'un très bon emploi.

Si l'on peut faire quelques reproches aux échantillons que nous mettons sous les yeux de l'Académie, ils tiennent donc à la nécessité où nous nous sommes trouvés de tirer des épreuves sur papier avec une machine où tout était arrangé pour un tirage sur étoffe. Il n'a pas dépendu de nous d'éviter cet inconvénient, quelque léger qu'il soit.

La commission conseillerait, si l'on voulait adopter des dessins du genre de ceux qui lui ont été présentés par M. Grimpé, d'en rendre le trait excessivement délié et un peu profond. On pourrait ainsi se servir d'une encre plus foncée et plus identique avec l'encre ordinaire; on aurait moins besoin de l'épaissir avec du plâtre; enfin on accroîtrait la difficulté de l'imitation manuelle.

Bien entendu qu'après l'impression, on écraserait le relief du trait par un lissage ou un cylindrage modéré, afin d'éviter que la matière de l'encre, en pénétrant dans le papier, y produisît un gaufrage en creux.

La commission persiste donc à dire qu'en imprimant sur papier continu une vignette délébile, au moyen d'une encre aqueuse et d'un cylindre portant des figures très petites, régulières et identiques, on obtiendrait un papier

de sûreté très propre à prévenir les faux partiels. Mais ne pourrait-on pas obtenir aussi des garanties suffisantes contre les faux partiels par l'emploi des procédés typographiques à deux encres?

C'est difficile, sinon impossible, quoique parmi les procédés dont nous devons la connaissance à M. Grimpé, il s'en trouve un qui pourrait compléter ce système. En effet, ce qui rend l'emploi de ce procédé illusoire contre les faux partiels, bien qu'il soit excellent contre les lavages des vieux papiers timbrés, c'est que les dessins que peut imprimer le typographe n'ont jamais une telle finesse que la main ne puisse les imiter.

Mais qu'après l'application de ce dessin à deux encres, le plus délié possible, on applique sur le papier un gaufrage général, en le forçant à passer entre les deux cylindres cannelés à cannelures très fines, et dès lors le faux partiel devient bien plus difficile. En effet, ces cannelures vont à chaque instant déranger la plume de celui qui voudrait rétablir le dessin effacé; il ne pourra pénétrer dans les sillons, et son œuvre, vue à la loupe, permettra de reconnaître la fraude.

Nous citons le gaufrage, afin de ne rien omettre qui puisse éclairer l'administration, car la commission, après mûr examen, croit devoir repousser ce procédé.

En effet, elle demeure convaincue que le gaufrage diminue beaucoup la résistance du papier, dans la direction suivie par les sillons qu'il trace. A la moindre épreuve, cet affaiblissement se fait remarquer. C'est là une objection grave, surtout quand il s'agit d'un papier destiné à conserver des actes importans pendant une longue suite

d'années, à subir tant d'accidens, de frottement et de transport, à se voir froissé et plié de tant de manières.

De plus, le papier ainsi gaufré présente de grandes difficultés à l'écrivain. La plume, sautant sans cesse d'une gibbosité du papier à l'autre, ne conserve pas sa direction franche et l'écriture devient tremblée. On écrit moins vite, et les caractères tracés manquent de liberté.

Ces derniers inconvéniens disparaîtraient si, comme le propose M. Grimpé, on appliquait le gaufrage après l'écriture pour l'assurer contre tout essai de falsification en guise de timbre extraordinaire.

Mais alors, il deviendrait indispensable d'examiner si ce gaufrage ne peut pas s'effacer par l'emploi de certains agens chimiques qui gonflent le papier, et par celui de moyens mécaniques qui tendent à dresser sa surface. Or, les papiers gaufrés par M. Grimpé n'ont pu résister à de telles épreuves ; nous les avons redressés complétement, et tout indice de gaufrage a disparu.

Ainsi nous repoussons ce procédé, car, appliqué après l'écriture, il ne sert à rien ; et si on l'applique avant, il peut modifier la marche de la plume et jeter de nouvelles incertitudes dans l'art de l'expert en écriture.

La commission adopterait volontiers une application de ce gaufrage, à laquelle ses exigences ont conduit M. Grimpé ; elle lui demandait un timbre indélébile qui fût raccordé d'une manière exacte avec la vignette délébile.

C'est ce que M. Grimpé obtient en imprimant la vignette sur la feuille, au moyen de l'encre délébile, tandis que sur la marge, dans toute sa hauteur, où cette

vignette se continue sans interruption, elle s'imprime par gaufrage ou timbre sec, sans encre.

Il serait certainement plus court de fabriquer de nouveau du papier timbré, que d'utiliser des feuilles d'un tel papier reblanchi.

Une vignette délébile, inimitable à la main, et non transportable sur pierre, voilà donc, en définitive, tout ce qu'il faut pour empêcher le lavage du papier timbré, pour prévenir les faux que nous appelons faux partiels. Mais ces faux ne sont pas les seuls que l'on ait à redouter.

Nous arrivons, en effet, aux faux les plus faciles à produire, les plus difficiles, par conséquent, à prévenir. Ce sont ceux où, se bornant à conserver par des réserves quelques mots d'un écrit, on fait disparaître tous les autres pour les remplacer : ce sont ceux où l'on ne s'astreint plus à conserver le papier dans son entier, et où l'on enlève, par exemple, dans une feuile de papier timbré, toute la partie supérieure ou moyenne qui porte les timbres, pour ne conserver que la partie inférieure qui porte une signature, accompagnée de quelques mots que le faussaire veut utiliser.

Ce genre de faux ne peut se prévenir qu'en donnant au papier un caractère indélébile, et tellement réparti sur sa surface, qu'à l'aspect de la moindre parcelle, on puisse y reconnaître le type du papier timbré.

Tel est le caractère du papier imprimé typographiquement à deux encres, dont il a été question. En effet, il est impossible d'effacer sur un tel papier l'écriture en entier, et de détruire le caractère du papier : car les traits en

encre indélébile qu'il porte résisteront à toutes les épreuves.

Mais l'impression à deux encres ne pouvant fournir que des dessins susceptibles d'une imitation manuelle, elle n'offre aucun avantage, dès qu'il s'agit d'un faux auquel on peut consacrer du temps et de l'adresse.

Ainsi, tous les papiers de sûreté, indiqués jusqu'ici, sont impuissans pour prévenir un faux général, tant un faux général est chose redoutable, dans l'état de nos connaissances chimiques.

La vignette de l'administration, les vignettes de M. Grimpé, tout cela n'oppose pas plus de résistance au faux général que le papier blanc ordinaire.

Jusqu'ici, de toutes les garanties contre le faux général, la meilleure, c'est l'emploi de l'encre indélébile de l'Académie. Avec elle, tous les papiers sont bons; sans elle, ils sont tous insuffisans, comme on vient de le dire.

Nous ne saurions donc trop le répéter, on se mettrait à l'abri des faux dans toutes les administrations, si l'on adoptait l'emploi de cette encre. Tous les particuliers se mettraient à l'abri des faux, s'ils voulaient l'adopter.

Mais la commission ne se dissimule pas combien ce changement, si léger en apparence, est difficile en réalité, et elle en trouverait la preuve au besoin, dans l'oubli où sa recette semble tombée, depuis qu'elle a fait son premier rapport, dans la répugnance que les marchands d'encre semblent avoir pour cette fabrication, si simple néanmoins.

Il y a six ans, tout le monde semblait prendre intérêt aux recherches de la commission : chacun s'inquiétait de leur résultat. Administrateurs, notaires, négocians, tous

réclamaient une assurance contre les falsifications d'écriture ; depuis que la recette de l'encre indélébile est publiée, personne ne s'en sert. C'est qu'il fallait se créer une habitude nouvelle ; c'est qu'il fallait préparer soi-même ou se procurer une encre particulière ; soin bien léger sans doute, mais trop lourd pourtant, quand il ne s'agit que d'un danger très éloigné, très incertain !

Aussi, tout en préconisant de nouveau l'emploi de l'encre de Chine acidulée, la commission se trouve-t-elle amenée à indiquer les moyens qui permettent de préparer un papier de sûreté aussi capable que possible de s'opposer à un faux général.

Ces moyens découlent assez naturellement des principes déjà posés pour qu'il suffise de les indiquer. Si l'on prend, en effet, un papier continu muni d'un filigrane très fin, indélébile ; qu'on imprime sur chacune de ses faces une vignette très délicate, inimitable à la main et délébile ; ce papier se trouvera mis à l'abri du faux général aussi bien que du faux partiel.

En effet, on pourrait effacer l'écriture tout entière, ou bien, réservant quelques mots, effacer tous les autres ; mais la vignette délébile disparaîtrait en même temps que l'écriture ; et si l'on voulait nier l'adultération de l'acte, le filigrane indélébile, demeuré intact, serait toujours là pour l'attester.

Rien n'empêcherait de remplacer le filigrane indélébile par une impression à l'encre grasse, faite sur le papier après sa fabrication. C'est ce que M. Coulier réalise à peu près dans le procédé qu'il applique à la préparation d'un papier de sûreté propre aux effets de commerce.

Il imprime sur la gauche un cartouche indélébile, et il répète à droite ce même cartouche en encre délébile.

Ce papier, ainsi préparé, nous paraît le meilleur de tous ceux qu'on a proposés jusqu'à présent; mais il ne remplirait pourtant pas tout-à-fait les vues de la commission, qui désire que le dessin délébile et le dessin indélébile soient répartis uniformément sur toute la surface du papier, et à l'abri des contre-épreuves.

Malgré sa répugnance pour les papiers de sûreté, la commission se trouve donc amenée à faire connaître les moyens qui peuvent en fournir un qui laisserait peu de chose à désirer, car il satisferait aux trois conditions fondamentales qui suivent :

1° Il conserverait l'attestation de sa nature par son filigrane indélébile, tant qu'il existerait comme papier;

2° La vignette délébile dispara ît sous l'influence des agens qui attaqueraient l'écriture et ne l'altèreraient pas plus qu'elle;

3° Cette vignette délébile ne pourrait être rétablie ni manuellement, ni par transport.

Après avoir indiqué la composition d'un papier de sûreté propre à accuser toutes les tentatives de faux, la commission espère qu'on accordera quelque attention aux considérations suivantes :

1° Ce papier de sûreté, le meilleur de tous, n'empêche pourtant pas d'anéantir un texte, soit par accident, en laissant tomber quelque acide sur le papier, soit à dessein, quitte à en accuser ensuite le hasard.

L'encre de sûreté est ineffaçable.

2° Ce papier de sûreté permet des tentatives de faux;

il se trouvera des insensés qui blanchiront l'écriture et la vignette, et qui essaieront de rétablir cette dernière; il est vrai que, trahis par leur propre ouvrage, ils seront découverts et punis.

Mais l'encre de sûreté va plus loin; elle prévient le crime, car elle rend toute tentative de faux illusoire.

Ainsi, le moyen le plus sûr de prévenir les faux de toute espèce, aisés ou difficiles, c'est, en définitive, l'emploi d'une encre de sûreté. Il faudrait la rendre obligatoire pour tous les actes importans ou sujets à de fréquentes tentatives de falsification, comme les actes de l'état civil, les passeports, les pièces de comptabilité qu'on veut rendre invariables, etc.

Mais comme ce serait aller trop loin que de vouloir étendre cette obligation aux simples particuliers, et même aux notaires ou avoués, il demeure utile et convenable de préparer à leur usage un bon papier de sûreté, composé d'après les principes qui ont été posés plus haut.

D'ailleurs, tant que la vente du papier timbré constituera l'un des revenus importans de l'état, il y aura nécessité de le garantir du lavage, et pour sa fabrication en particulier, le papier à vignettes délébiles conserverait une utile application, quand même l'usage de l'encre indélébile serait devenu presque universel.

Si la discussion à laquelle la commission s'est livrée a été bien comprise, chacun peut voir ce qu'il peut faire, à l'aide des moyens qui ont été indiqués et que nous allons rappeler sommairement.

Avec l'encre indélébile, on prévient non seulement

toute altération d'un texte, mais on le rend même ineffaçable (1).

Avec une vignette délébile, on prévient toutes les modifications partielles, les faux partiels auxquels certains actes sont exposés; mais on ne s'oppose ni aux faux généraux ni à la destruction du texte.

Avec une vignette délébile, combinée à un filigrane indélébile, on prévient les faux de tout genre, partiels ou

(1) Les personnes qui ont fait quelques études chimiques, et qui savent que l'encre de Chine est formée de charbon excessivement divisé, comprendront sans explication particulière les motifs qui ont déterminé l'ancienne Commission dans le choix de cette encre. Elles se rappelleront en effet que le charbon est insoluble et inattaquable par tous les agens connus à de basses températures, et que le papier serait toujours détruit avant que le charbon fût atteint lui-même.

Mais si l'encre de Chine est toujours indélébile en ce qui concerne les agens chimiques, il serait possible, à la rigueur, qu'elle fût effacée par des moyens mécaniques; c'est ce qui aurait lieu si elle ne pénétrait pas dans la pâte même du papier.

Il y a donc une certaine relation à établir entre l'acide ou l'alcali qui, ajoutés à l'encre de Chine, ont pour objet de la faire pénétrer dans le papier et le collage du papier lui-même.

Plus le papier serait collé, plus il faudrait d'acide muriatique ou de soude pour déterminer cette pénétration qui constitue toute la garantie contre les falsifications. Les doses indiquées par la Commission se rapportent aux papiers ordinaires du commerce. Pour des papiers extraordinaires, des papiers surcollés, il faudrait les augmenter.

Si le papier sur lequel on écrit est légèrement humide, l'encre pénètre mieux, et la garantie qu'elle présente en est augmentée. Aussi serait-il bon, dans un cas important, d'humecter très légèrement le papier, d'attendre une ou deux minutes pour laisser à l'humidité le temps de pénétrer dans toute l'épaisseur de la feuille, puis enfin d'écrire avec l'encre de Chine récemment délayée dans la liqueur acide.

(Note du Rapporteur.)

généraux, mais on ne s'oppose pas à la destruction du texte.

Le meilleur papier de sûreté ne vaut donc pas une bonne encre indélébile ; mais un bon papier de sûreté peut rendre service aux administrations et au commerce, nous en sommes convaincus : tellement, qu'on serait peu surpris de voir la consommation du papier timbré s'accroître, si aux conditions de légalité qui forcent à s'en servir, se joignaient de véritables garanties pour celui qui en ferait usage.

Les principes posés dans ce rapport conduisent donc aux conclusions suivantes, que nous avons l'honneur de soumettre à l'approbation de l'Académie.

1° En ce qui concerne les papiers préparés pour l'administration de l'enregistrement et des domaines, et sur lesquels M. le ministre des finances a consulté l'Académie, la commission pense que ce papier ne peut prévenir ni le lavage des vieux papiers timbrés, ni les faux en écritures publique ou privée ;

2° Si l'administration veut conserver l'emploi du tirage typographique, la commission ne peut lui indiquer aucun procédé qui permette de prévenir les falsifications d'écritures ; mais elle pense qu'avec une vignette tirée à deux encres, l'une délébile et l'autre indélébile, on s'opposerait aux lavages des vieux papiers timbrés ;

3° Mais si l'administration adoptait le tirage au cylindre ou à la planche plate, elle parviendrait facilement à prévenir toute espèce de faux et à faire cesser le lavage des vieux papiers timbrés tout à la fois. Il suffirait de fabriquer un papier muni de filigrane très fin, répandu sur toute sa surface et indélébile. On imprimerait ensuite

sur chaque face du papier une vignette délébile composée de figures géométriques très petites, parfaitement identiques et manuellement inimitables. Ce papier, que la commission recommande hautement, répondrait donc aux vœux de l'administration et irait au devant de tous les besoins des particuliers, à cela près qu'il ne peut s'opposer à la destruction du texte, mais seulement à toute espèce de falsification ;

4° Enfin, la commission rappelle que le meilleur préservatif contre toutes les falsifications d'écriture, consiste dans l'emploi de l'encre de Chine acidulée : elle pense que l'administration ferait bien d'en rendre l'usage obligatoire pour ses employés, dans toutes les occasions où un texte doit demeurer entièrement inattaquable.

Encres délébiles, sans matière grasse, convenables pour imprimer au rouleau, comme on le fait dans les fabriques de papiers peints.

N° 1.

Encre usuelle, convenablement épaissie par évaporation au bain-marie.

N° 2.

Encre usuelle, convenablement épaissie avec du sulfate de chaux, et broyée très long-temps avec ce corps.

Ces encres délébiles ont l'avantage de résister assez bien à l'action de l'eau pour qu'on puisse humecter les papiers imprimés avec ces encres, et les employer au tirage typographique et lithographique, sans altérer la vignette.

Encres grasses, mais délebiles, pour imprimer les vignettes typographiques à deux encres.

COMPOSITION DU VERNIS ET DES ENCRES N° 1 ET N° 2.

Vernis.

Huile de lin	60 gr.
Galipot	150

On chauffe ce mélange, et quand il est bien fondu, on le passe dans un linge fin.

Encre au vernis, n° 1.

Craie lavée et séchée.....	24 gr.
Boue d'encre sèche......	3
Outremer	2
Vernis.................	quantité suffisante.

Encre au vernis, n° 2.

Craie lavée et séchée.....	24 gr.
Boue d'encre sèche......	1,5
Outremer	1
Vernis.................	quantité suffisante.

Encres indélébiles.

N° 1. Pour écrire avec des plumes d'oie.

Encre de Chine délayée dans l'eau acidulée par l'acide hydrochlorique du commerce, et marquant 1° et demi à l'aréomètre de Baumé.

N° 2. Pour écrire avec des plumes métalliques.

Encre de Chine délayée dans de l'eau rendue alcaline

par la soude caustique, et marquant 1° à l'aréomètre de Baumé.

N° 3. Pour l'impression des filigranes ou vignettes indélébiles.

Encre typographique ordinaire, pâlie avec une quantité convenable de sulfate de baryte artificiel ou de sulfate de baryte naturel, broyé long-temps à l'eau.

Recherches sur la Nature et les Propriétés du Composé que forme l'Albumine avec le Bichlorure de Mercure;

PAR J. L. LASSAIGNE.

De tous les composés que le bichlorure de mercure forme avec les matières organiques, le plus remarquable est, sans contredit, celui qu'il produit avec l'albumine. On sait que c'est sur l'insolubilité de ce composé, dans lequel les propriétés corrosives du sublimé sont neutralisées, que M. Orfila établit le premier, en 1813, d'après de nombreuses expériences sur les animaux, que l'albumine ou blanc d'œuf était l'antidote le plus certain de ce poison mercuriel (Voyez *Toxicologie générale*, tom. II, pag. 316).

Si les propriétés de cette combinaison ont été étudiées avec soin sous ce dernier rapport, il n'en est pas de même sous le point de vue chimique : les expériences qui ont

été faites à cet égard n'ont point été assez multipliées et ne sont pas assez concluantes, pour qu'on soit encore bien fixé sur sa véritable composition.

Quelques auteurs ont admis, cependant, dans leurs ouvrages, que le composé était formé de protochlorure de mercure (mercure doux) et de matière animale; d'où il devrait résulter, si cette assertion était fondée, que dans son contact avec l'albumine, ou toute autre matière azotée, le chlorure ou deutochlorure abandonnerait une partie du chlore qu'il contient, que celle-ci deviendrait *libre*, ou se transformerait en acide hydrochlorique (chlorhydrique), en agissant sur l'hydrogène de l'albumine, tandis que le protochlorure de mercure formé resterait combiné à la matière azotée modifiée, et produirait un composé tout-à-fait insoluble dans l'eau. Cette dernière hypothèse se trouve rapportée, d'une part dans les *Élémens de chimie* et la *Toxicologie* de M. Orfila, et de l'autre dans le *Dictionnaire de chimie générale* de M. Pelletan.

En 1822, M. le docteur Chantourelle, médecin à Paris, contrairement aux opinions précitées, a entrepris de démontrer, dans un Mémoire lu à la Société de médecine du département de la Seine, que le précipité formé par le deutochlorure de mercure, dans la solution d'albumine, était un *simple composé d'albumine et de sublimé corrosif*. Mais les expériences que ce médecin a tentées à cette époque n'ont pu porter la conviction dans tous les esprits : car l'un des chimistes nommés ci-dessus (M. Orfila) a consigné, dans les éditions subséquentes de ses ouvrages, que ce précipité *était une combinaison de protochlorure de mercure et de matière animale*.

Les expériences entreprises de part et d'autre par les

auteurs que nous venons de citer, nous paraissent trop peu nombreuses pour fixer définitivement l'opinion des chimistes et des médecins, et ayant par devers nous quelques faits particuliers, nous avons entrepris de nouveaux essais, dans le but d'éclairer cette question, et c'est le travail qui fait l'objet de ce Mémoire que nous prenons la liberté de présenter aujourdhui à l'Académie.

1° *Action du bichlorure de mercure sur l'albumine.*

Les principaux caractères du précipité que forme l'albumine avec le deutochlorure de mercure ont déjà été étudiés sous le point de vue que nous avons indiqué dans le préambule de ce Mémoire; mais sa composition a plutôt été établie sur des présomptions que sur des faits bien concluans : c'est pourquoi nous avons entrepris les expériences suivantes.

1° Une solution filtrée d'albumine, préparée en délayant deux blancs d'œuf dans six fois leur poids d'eau distillée, a été précipitée par un excès de solution de sublimé corrosif; le composé qui en est résulté, recueilli sur un filtre, a été lavé abondamment, et à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée à la température ordinaire; il s'est présenté alors sous forme d'une masse blanche tout-à-fait insipide et analogue au caillé du lait. Dans cet état, ce précipité, quoique bien égoutté sur du papier joseph, contient de l'eau combinée, dont la proportion s'élève de 81,5 à 84 0/0. Ce composé, en se desséchant, se racornit, devient transparent, et prend une légère teinte jaunâtre, comme l'a observé M. Orfila. Ainsi desséché, il présente des caractères bien différens de ceux

qu'on remarque lorsqu'il est combiné à l'eau ou à l'état d'hydrate : car les agens chimiques qui le dissolvent facilement à froid, lorsqu'il vient d'être récemment précipité et recueilli, n'ont plus aucune action dissolvante sur lui, ou n'en ont qu'une très faible.

Sous ce dernier rapport, ce composé se rapprocherait de certains oxides métalliques qui sont solubles soit dans les acides, soit dans d'autres composés, tant qu'ils se présentent à l'état d'*hydrates*, mais qui deviennent insolubles, ou infiniment peu solubles dans ces agens, lorsqu'ils ont été privés de leur eau de combinaison, et que leurs molécules ont ainsi acquis plus de cohésion et plus de densité.

En étudiant ce précipité à l'état d'hydrate, nous avons pu découvrir en lui plusieurs nouvelles propriétés assez singulières, qui nous ont permis d'en conclure *à priori* sa véritable composition, et nous ont porté ensuite à la démontrer plus directement.

Nous avons d'abord constaté que ce composé ne jouissait pas d'une insolubilité aussi absolue qu'on l'a généralement admis : car, soumis à des lavages réitérés et prolongés pendant douze heures, il s'en dissolvait toujours assez dans les dernières portions d'eau pour que les *hydrosulfates*, l'*ammoniaque* et le *nitrate d'argent* l'indiquassent par les troubles qu'ils y apportaient. Au reste, ce fait n'avait point échappé à M. le docteur Chantourelle, car il annonce positivement, dans son rapport (*Journal général de médecine*, tom. xx, pag. 326), que les eaux de lavage de ce précipité ont indiqué longtemps par les hydrosulfates la présence de ce composé mercuriel. De notre côté, nous avons poussé plus loin

l'expérience, et nous avons reconnu qu'il était impossible d'arriver à un point où les lavages ne continssent plus de matière en solution : ce qui établit d'une manière non douteuse la très faible solubilité de ce composé dans l'eau à la température ordinaire.

Dans l'examen que nous avons fait de ce composé hydraté en le mettant en contact avec des *solutions alcalines et acides*, soit avec des solutions de certains *chlorures*, *bromures* et *iodures* des métaux alcalins, nous avons reconnu, contre toute attente, que dans toutes ces circonstances ce précipité se dissolvait très bien à la température ordinaire et formait avec ces composés métalliques binaires des combinaisons très solubles. En effet, si sur une portion de ce précipité albumineux bien lavé et humide, on verse une solution de l'un des chlorures à base de potassium, de sodium ou de calcium, il y a à l'instant dissolution par une légère agitation, et la liqueur devient tout-à-fait limpide; cette solution incolore possède alors une saveur salée, *légèrement âcre et styptique*, comme on le remarque dans les composés mercuriels solubles; elle jouit, comme ceux-ci, de la propriété de précipiter en peu de temps du mercure sur une lame de cuivre décapée qu'on y tient plongée.

Dans l'action des solutions acides sur ce composé, nous avons constaté qu'il était redissous avec facilité par les solutions des acides *phosphorique*, *sulfureux*, *hydrosulfurique*, *arsenique*, *acétique*, *oxalique*, *tartrique*, *malique* et *paratartrique*, avec lesquelles nous l'avons mis en contact à la température ordinaire; mais nous avons remarqué que les acides *sulfurique*, *nitrique*, *hydrochlorique* et *gallique* ne pouvaient le redissoudre.

Action des solutions des chlorures alcalins sur ce composé. — Examen des combinaisons qui en résultent.

La solubilité du précipité albumineux, dans les solutions des chlorures des métaux de la deuxième section, pouvait déjà faire présumer que le protochlorure de mercure ne faisait point partie constituante de ce composé, comme quelques auteurs l'ont avancé ; car ce chlorure, comme on le sait, ne forme aucune combinaison soluble avec les chlorures alcalins, tandis que le bichlorure jouit de cette propriété à un degré bien marqué, d'après les travaux de Boullay fils et de Bonsdorf ; à ces caractères il faut joindre ceux qui résultent de l'action dissolvante qu'exercent les solutions de potasse, de soude et d'ammoniaque sur ce précipité.

Les présomptions que nous venons d'indiquer se trouvent démontrées vraies par les expériences consignées dans les paragraphes qui suivent.

A. Le précipité albumineux, obtenu avec le bichlorure, étant dissous dans la solution saturée de chlorure de sodium, ou dans celle d'hydrochlorate d'ammoniaque, présente, entre autres propriétés, celles de produire avec le protochlorure d'étain (chlorure stanneux), employé en petite quantité, un précipité *blanc*, *insoluble*, qui devient gris-noirâtre sur-le-champ par l'addition d'un excès de ce chlorure métallique ; mais si avant que cette dernière réaction se soit manifestée on met le précipité blanc, formé dans les premiers instans, en contact avec une solution de potasse caustique ou d'ammoniaque, *il devient tout-à-coup noir*, et se comporte comme du pro-

tochlorure de mercure. Ces effets, conformes à l'action connue et directe du protochlorure d'étain sur la solution de deutochlorure de mercure, dénotent assurément que le mercure existe dans le composé albumineux sous ce dernier état de *chloruration* et non à l'état de *protochlorure;* car il serait tout-à-fait impossible d'expliquer les réactions que nous avons exposées ci-dessus.

B. Un second fait vient confirmer en quelque sorte les résultats de l'observation précédente et corroborer l'opinion qu'on en peut déduire.

Une portion de la solution du précipité albumineux, dans la solution de chlorure de sodium, a été placée dans un tube de verre bouché, et agitée avec six fois son volume d'éther sulfurique ; la solution a été coagulée, et il y a eu séparation de la plus grande partie de l'éther qui a surnagé bientôt le dépôt floconneux blanc qui s'y est formé. Cette portion d'éther, isolée avec soin, au moyen d'un entonnoir effilé en pointe, a été recueillie dans une capsule de verre et soumise à l'évaporation; elle a laissé un résidu blanc peu abondant, d'une saveur un peu salée d'abord, et ensuite très âcre et styptique : cette matière, redissoute par l'eau distillée, s'est comportée comme une combinaison de deutochlorure de mercure et de chlorure de sodium ; sa solution aqueuse précipitait en flocons jaunes par la potasse, en rouge coquelicot par la solution d'iodure de potassium, en blanc par l'ammoniaque et le nitrate d'argent; enfin elle laissait déposer du mercure métallique sur une lame de cuivre décapée.

Le moyen que nous avons mis en usage dans cette expérience nous ayant permis d'extraire de ce composé du

bichlorure de mercure par la seule affinité de l'éther pour ce composé, nous avons d'abord pensé que nous pourrions en faire une application pour déterminer dans quel rapport le sublimé était uni à l'albumine, puisque, comme on le sait, ce dernier principe est tout-à-fait insoluble dans ce liquide. Les essais que nous avons entrepris dans ce but nous ont appris que ce moyen n'était point susceptible d'être appliqué à l'analyse de ce composé : car nous avons reconnu qu'il était impossible d'extraire tout le bichlorure de mercure qui est combiné à l'albumine dans cette circonstance.

En recherchant les causes qui s'opposaient à l'emploi de ce procédé, nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'elles résidaient dans l'affinité réciproque du *bichlorure de mercure* et du *chlorure de sodium* qui forment ensemble un composé très peu soluble dans l'éther sulfurique à la température ordinaire ; enfin il ne nous paraît pas invraisemblable que l'albumine ne contribue aussi pour sa part à retenir une portion de sublimé en se coagulant par l'éther sulfurique, dans l'expérience que nous avons faite. Nous sommes d'autant plus fondés à admettre cette supposition que l'albumine coagulée par l'éther du précipité albumineux, dissous dans la solution de chlorure de sodium, contient encore du sublimé malgré les lavages éthérés auxquels elle a été soumise ; sa décomposition par le feu en fournit une preuve irrécusable : car en la calcinant dans un tube de verre bouché on aperçoit avec l'huile empyreumatique qu'elle donne une certaine quantité de *petits globules gris de mercure*, parfaitement visibles à la loupe, et qu'on peut réunir en globules brillans plus gros par le frottement.

Aux deux expériences que nous venons de rapporter, nous pourrions ajouter que la solution du précipité albumineux, dans la solution de chlorure de sodium, coagulée par la chaleur, a fourni un liquide dans lequel on a pu reconnaître la présence d'une petite quantité de deutochlorure de mercure ; mais la plus grande partie de ce chlorure mercuriel avait formé avec l'albumine coagulée un composé insoluble dans l'eau, ainsi que dans les solutions des chlorures alcalins.

Cette expérience tend donc à prouver que l'albumine, en se coagulant par l'action du feu, ne perd que peu de son affinité pour le bichlorure de mercure, mais que la cohésion du composé empêche alors qu'il ne puisse se redissoudre dans la solution de chlorure de sodium et des autres composés qui le dissolvent, lorsqu'il n'a pas encore éprouvé l'action du calorique et qu'il est *hydraté*.

Un fait qui découle des observations précédentes, c'est que l'albumine, comme on a pu le remarquer, ne perd point ses principales propriétés caractéristiques dans son union avec le bichlorure de mercure ; le composé qui en résulte alors, redissous dans la solution de chlorure de sodium, se comporte, lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur, ou qu'on le met en contact avec certains acides minéraux, comme une solution albumineuse pure. Cette observation tendrait donc à démontrer que l'albumine n'est point modifiée dans la combinaison qu'elle forme avec le bichlorure de mercure, et que l'opinion des auteurs qui ont avancé qu'il y avait réaction entre ces deux corps n'est nullement fondée, mais contraire aux faits que nous avons observés.

Action des solutions alcalines sur le composé d'albumine et de bichlorure de mercure.

Les solutions aqueuses de potasse et de soude caustiques, l'eau de chaux et l'ammoniaque liquide étendue d'eau dissolvent très facilement ce composé hydraté à la température ordinaire. Ces dissolutions ne tardent pas à se troubler en devenant laiteuses, à se colorer ensuite en jaune, en laissant déposer une poudre grise noirâtre au bout de quelque temps, qu'on reconnaît être du mercure divisé; l'ammoniaque ne produit cette réduction qu'au bout d'un temps plus long, même à l'abri de la lumière, sans doute par l'affinité qu'a le deutoxide de mercure formé pour cet alcali. Il n'est pas permis de douter que le deutochlorure de mercure, qui fait partie de ce composé, ne se dissolve dans ces solutions alcalines sans être décomposé par celles-ci et qu'il n'en résulte du deutoxide de mercure, comme l'atteste l'action connue de la potasse et de la soude sur ce chlorure à l'état de liberté. Mais pourquoi ce deutoxide, qui est insoluble, ou du moins très peu soluble, ne se précipite-t-il pas au moment de sa formation? Nous avons cherché à nous rendre compte de cette anomalie, et nous n'avons pas tardé à reconnaître que cet oxide, hydraté au moment où il vient d'être obtenu de ce composé par l'action des alcalis, se redissolvait dans l'albumine en présence de l'alcali employé en excès. . . . .

Détermination de la proportion de bichlorure de mercure combiné à l'albumine.

Les faits précédemment exposés dans la première partie de ce Mémoire, nous ayant démontré que le mercure

existait à l'état de bichlorure dans le composé albumineux en question, nous avons cherché à en déterminer la proportion. Déjà, on a pu remarquer qu'il n'avait pas été possible d'employer l'éther sulfurique pour extraire tout le bichlorure de ce composé. Les essais que nous avons entrepris pour isoler le métal à l'état de sulfure, en faisant passer un courant de gaz hydrosulfurique à travers la solution du précipité dans le chlorure de sodium, ayant été infructueux, nous avons dirigé nos expériences vers un autre point pour la calculer. C'est sur la proportion de chlorure d'argent, obtenue d'un poids de ce précipité, calciné avec du carbonate de soude pur, qu'il nous a été possible de connaître la proportion correspondante de bichlorure de mercure.

2,150 grammes de ce précipité hydraté, représentant 0,430 de ce composé anhydre, ont été calcinés dans un creuset de platine avec du carbonate de soude; le charbon qui provient de cette calcination, lessivé à l'eau chaude, a produit une solution qui, après sa saturation par l'acide nitrique, a fourni 0,030 grammes de chlorure d'argent; cette quantité de chlorure est équivalente à 0,028 grammes de bichlorure de mercure.

L'expérience que nous venons de rapporter autoriserait donc à regarder ce composé albumineux comme formé sur cent parties de

Albumine.............	93,45
Bichlorure de mercure ..	6,55
	100,00

Désirant vérifier si l'albumine, dans ce composé, était combinée au bichlorure de mercure, dans un rapport

défini, nous avons dû chercher le poids atomique de la première pour le comparer à celui du second composé. Quoique les nombres présentés par divers chimistes, pour exprimer la composition atomique de l'albumine, ne soient point basés sur sa capacité de saturation, à défaut d'élémens plus exacts, nous avons adopté les nombres atomiques représentant la composition de l'albumine, consignés dans la dernière édition du système de chimie de Thomson ; ces nombres au reste doivent inspirer de la confiance, puisqu'ils se rapprochent beaucoup de ceux que l'on peut déduire de l'analyse de l'albumine faite par MM. Gay-Lussac et Thénard.

Le calcul que nous avons fait à cet égard nous porte à regarder ce composé comme résultant de l'union de dix atomes d'albumine et un atome de bichlorure de mercure. Ce résultat, fourni par le calcul, se rapproche à quelques millièmes près, de celui obtenu par l'expérience que nous avons rapportée ci-dessus, comme le représente la comparaison suivante :

	Analyse.	Calcul.	Atomes.
Albumine............	93,45	93,33	10
Bichlorure de mercure..	6,55	6,67	1
	100,00	100,00	

Action du protochlorure de mercure, récemment précipité sur la solution d'albumine.

Les expériences que nous avons entreprises plus haut nous ayant démontré que le précipité formé par l'albumine, dans la solution de bichlorure de mercure, était une combinaison de ces deux composés, nous avons été curieux de rechercher quelle était l'action du *protochlo-*

rure de mercure sur ce même principe immédiat : à cet effet nous avons agité dans un flacon du précipité blanc bien pur, avec une solution concentrée d'albumine, et nous les avons laissés en contact pendant cinq jours à une température de + 10°, en ayant soin d'agiter le mélange deux à trois fois par jour. Après le laps de temps indiqué plus haut, le dépôt blanc pulvérulent, qui s'était déposé au fond du flacon, a été recueilli et séparé de la liqueur surnageante : cette dernière a présenté tous les caractères de la solution d'albumine, avant son contact avec le protochlorure, c'est-à-dire qu'elle se coagulait par le calorique, et était précipitée abondamment par les *acides minéraux*, l'*alcool* et la solution de *sublimé*, comme avant son contact avec le protochlorure. Le précipité recueilli à part, lavé et traité ensuite par une solution saturée de chlorure de sodium, n'a éprouvé aucun changement ni aucune dissolution ; il s'est comporté comme du *protochlorure de mercure*, en le chauffant et en le mettant d'un autre côté en contact avec les solutions alcalines ; ce qui prouve que dans cette circonstance ces deux corps ne se sont pas unis et n'ont pas l'un pour l'autre l'affinité qu'on était en droit de leur supposer, d'après l'opinion de quelques auteurs qui ont avancé que le sublimé se décomposait instantanément en présence de l'albumine, et se transformait en *protochlorure de mercure* qui restait combiné à ce principe immédiat modifié. Les preuves du contraire, que nous avons apportées et que l'on peut déduire de nos expériences, viennent donc corroborer l'opinion que nous avons établie plus haut, qui se trouve basée sur des faits positifs.

Examen de l'action de l'éther sulfurique sur le protochlorure de mercure.

Aucune expérience, que nous sachions, n'ayant encore indiqué quelle était l'action de l'éther sulfurique sur le protochlorure de mercure, mis en digestion sur ce composé, nous avons voulu la tenter, afin de répondre à une objection que l'on aurait pu élever, que la faculté dissolvante de l'éther, pour le bichlorure de mercure, aurait peut-être, dans notre expérience, déterminé la décomposition d'une partie du protochlorure supposé exister dans le composé albumineux et se transformer en partie en bichlorure de mercure, soluble dans l'éther.

Pour savoir si cette transformation pouvait s'effectuer en présence de l'éther sulfurique, dans les circonstances où nous avons opéré, nous avons mis dans un flacon une portion de protochlorure de mercure, préparé à la vapeur et parfaitement pur; nous l'avons délayé avec quatre fois son volume d'eau distillée, et nous avons versé sur ce mélange *trois fois* son volume d'éther; le tout a été fortement agité pendant quatre à cinq minutes, et le flacon a été abandonné à lui-même pendant douze heures, en ayant la précaution de l'agiter de temps en temps. Après ce laps de temps, l'éther décanté et filtré a été soumis à une évaporation spontanée, en plaçant la capsule de verre qui le contenait sur un poële échauffé à + 40°, il n'est resté dans la capsule qu'une trace de matière grasse, blanche, insipide, qui, délayée dans l'eau distillée, n'a éprouvé aucune coloration en y versant une solution concentrée d'acide hydrosulfurique. Cette expérience prouve donc que le *protochlorure de mercure est tout-à-fait insoluble dans l'éther*, et qu'il *n'est pas* ca-

pable d'être décomposé par ce liquide, comme on aurait pu l'objecter dans l'expérience que nous avons faite sur le composé albumineux.

Action de l'éther sulfurique sur la solution de bichlorure de mercure et de sodium (chlorohydrargirate de sodium) Dumas.

Quoique cette question ne se rattache qu'indirectement à celle que nous avons traitée dans notre travail, nous avons pensé que nous devions la traiter ici pour connaître le degré de solubilité de ce composé dans l'éher sulfurique, et vérifier l'observation que nous avons eu l'occasion de faire plus haut.

Une solution de bichlorure de mercure et de sodium a été préparée en dissolvant dans dix grammes d'eau distillée 0,854 grammes de bichlorure de mercure et 0,733 de chlorure de sodium pur et fondu. Les proportions de ces deux chlorures correspondent exactement à un atome de bichlorure de mercure et deux atomes de chlorure de sodium.

Cette solution, placée dans un flacon, a été agitée pendant plusieurs minutes avec deux fois son volume d'éther, ou 14,310 grammes en poids. Après le repos, l'éther isolé au moyen d'un entonnoir, a été évaporé à une douce chaleur sur un poële ; il a laissé un léger résidu blanc cristallin, d'une saveur âcre, styptique et un peu salée ; ce résidu pesait 0,052 grammes ; nous avons constaté qu'il était formé de bichlorure de mercure et de chlorure de sodium, dans les rapports de 0,029 grammes du premier à 0,023 du second, c'est-à-dire à peu près comme dans la solution aqueuse, avant l'agitation et le contact de celle-ci avec l'éther sulfurique.

Cette expérience, tout en prouvant que le bichlorure de mercure, combiné au chlorure de sodium, produit un composé très peu soluble dans l'éther à + 10° centig., puisque ce liquide n'en a dissous, dans la circonstance relatée ci-dessus, que $\frac{1}{175}$ de son poids, vient de nouveau confirmer ce que nous avons observé sur le *chlorohydrargirate de sodium d'albumine* (1) traité par l'éther sulfurique, et ce que nous avions d'abord déduit de notre première expérience, que le *mercure existe à l'état de bichlorure*, dans le composé albumineux que nous avons étudié.

Action de l'albumine sur la solution de bichlorure de mercure et de sodium, ou chlorohydrargirate de sodium.

Les expériences qui nous ont porté à reconnaître la solubilité du chlorohydragirate d'albumine dans la solution du chlorure de sodium, nous ont engagé dans la suite à examiner l'action qu'exercerait la solution d'albumine sur celle de chlorohydrargirate de sodium : à cet effet, nous avons préparé une solution de ce dernier composé en dissolvant ses élémens dans le rapport de deux atomes de bichlorure de mercure contre un atome de chlorure de sodium. Cette solution, essayée par l'albumine, précipitait, mais moins abondamment que la solution de bichlorure de mercure seul. Pour déterminer dans quelle proportion le chlorure de sodium devait être combiné au bichlorure de mercure pour qu'il n'y eût plus de précipitation par l'albumine, nous avons

(1) Sous ce nom nous désignons la dissolution du composé albumineux dans la solution de chlorure de sodium.

formé deux autres solutions, l'une dans laquelle les deux chlorures se trouvaient unis *atome à atome*, et l'autre renfermant deux atomes de bichlorure mercuriel et trois atomes de chlorure de sodium. Cette dernière solution, mise en contact avec la solution d'albumine, ne formait aucun précipité, tandis que la première produisait encore une légère précipitation. Ainsi, il se trouve démontré par cette expérience directe que le bichlorure de mercure, uni à une proportion et demie de chlorure de sodium (ou 2 atomes du premier et 3 atomes du second) produit un composé double non précipitable par l'albumine.

D'après les faits que nous venons d'exposer, on serait porté à croire qu'en faisant agir la solution du sel marin sur le *chlorohydrargirate d'albumine récemment précipité*, la dissolution de ce composé devrait être complète lorsque la quantité de chlorure de sodium est à celle du bichlorure uni à l'albumine dans le rapport de 3 atomes du premier à 2 atomes du second ; mais l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. Pour que le composé albumineux soit entièrement dissous, il faut en général une plus grande quantité de sel marin que celle que nous avons indiquée ci-dessus ; ce qui doit dépendre probablement de la cohésion qu'acquiert le composé, lorsqu'il est précipité, et peut-être aussi de ce que l'affinité de l'albumine pour le bichlorure de mercure auquel elle est déjà combinée, modifie l'affinité de ce chlorure pour le chlorure de sodium. Nous avons en effet reconnu que deux grammes de chlorohydrargirate d'albumine, délayés dans l'eau distillée, ont exigé 0,110 grammes de chlorure de sodium, fondu et pulvérisé, pour être transformés en un liquide analogue à une émulsion, et dans lequel on

n'apercevait aucun précipité; mais lorsque la proportion du sel a été portée jusqu'à 0,400 grammes, sa dissolution était complète et ne présentait plus qu'une légère teinte opaline.

Les combinaisons du *chlorohydrargirate d'albumine, avec les chlorures à base de sodium ou de potassium*, ne paraissent pouvoir exister qu'en solution au-dessous du point où l'albumine se coagule par la chaleur : car, parvenus à cette température, il y a séparation de l'albumine avec une portion du bichlorure de mercure, comme nous l'avons démontré dans l'un des premiers paragraphes de ce Mémoire. On ne peut les obtenir à l'état solide, soit par une évaporation spontanée à l'air, soit dans le vide ; elles se décomposent de manière que la plus grande partie du chlorure alcalin se sépare par voie de cristallisation, et que le *chlorohydrargirate d'albumine* redevient insoluble dans l'eau par la cohésion que ses molécules ont prise dans cette circonstance.

Action de la fibrine sur la solution de bichlorure de mercure.

Quelques auteurs ont rapporté qu'en mettant en contact de la fibrine ou un morceau de chair musculaire dans une solution aqueuse de sublimé corrosif, il se forme sur-le-champ un précipité blanc qui n'est autre chose (suivant eux) que du protochlorure de mercure (mercure doux); la chair perd sa cohésion et devient friable. La liqueur, au milieu de laquelle cette réaction a eu lieu, *rougit le sirop de violettes*, au lieu de le *verdir*, ce qui prouve qu'elle renferme un acide libre, et l'analyse chimique montre alors que c'est de l'acide hydrochlorique; par conséquent, *disent-ils*, le sublimé a

été décomposé par la fibre animale ou la fibrine.

Une telle assertion ne nous paraissant ni rigoureusement démontrée ni fondée, surtout d'après les nouvelles observations que nous avons présentées à l'égard de l'albumine, dont l'action sur le bichlorure de mercure avait été assimilée à celle de la fibrine, nous avons tenté les expériences suivantes.

De la fibrine du sang, bien blanche, a été plongée à la température ordinaire dans une solution saturée de sublimé corrosif; à l'instant elle s'est un peu contractée sur elle-même, est devenue plus blanche, plus opaque, et a perdu une partie de son élasticité. Une portion de cette fibrine, retirée au bout de quinze minutes, a été lavée et mise en contact avec les solutions alcalines, qui n'ont produit aucune coloration noire, *à sa surface*, ce qui dénote bien qu'il ne s'était point déposé du *protochlorure de mercure*, comme on l'a avancé.

L'autre portion de fibrine, abandonnée au milieu de cette solution, pendant trois jours, a pris plus de consistance et plus d'opacité; à cette époque, le liquide qui la surnageait, examiné avec soin, contenait encore beaucoup de sublimé en solution et n'avait pas plus d'action sur le papier de tournesol qu'avant l'immersion de la fibrine.

Dans la supposition où le bichlorure de mercure aurait été décomposé par la fibrine, suivant les auteurs précités, on devait retrouver ou une portion de *chlore libre* dans le liquide surnageant, ou de l'*acide hydrochlorique* produit par réaction de l'hydrogène de l'albumine sur cet élément. Cette dernière hypothèse étant admise par ceux qui ont admis une telle décomposition, nous avons dirigé d'abord nos recherches sur ce point.

Pour nous assurer s'il existait donc de l'acide hydrochlorique dans ce liquide surnageant, nous en avons pris une portion dans laquelle nous avons projeté de la craie en petits fragmens; ce sel calcaire n'a occasionné aucune effervescence sensible, tandis que dans une autre portion du même liquide, à laquelle on avait ajouté avec intention *une goutte* d'acide hydrochlorique faible, une légère effervescence s'est aussitôt manifestée. Peu satisfait de cette première expérience, nous en avons fait une autre qui nous paraît plus concluante. Une portion de la solution du sublimé, de laquelle on avait retiré la fibrine, a été agitée dans un flacon avec du mercure bien pur; tout le bichlorure qui restait en solution a été transformé, en peu de temps, en *protochlorure de mercure*, insoluble, qui s'est précipité avec l'excès de mercure employé, et la liqueur au milieu de laquelle cette réaction avait eu lieu, n'a pas présenté ensuite la plus petite trace d'*acidité* au papier de tournesol.

Quant à la présence du *chlore libre* dans cette liqueur, tous les essais que nous en avons tentés pour les rechercher n'ont pu nous faire admettre une telle hypothèse; l'absence de toute odeur, et la nullité d'action de cette liqueur sur la couleur bleue d'une faible solution de sulfate d'indigotine, ne permettent pas de supposer qu'il y ait séparation d'une portion de chlore dans le contact de la fibrine avec la solution de bichlorure de mercure.

Quant à la fibrine qui avait macéré dans la solution de sublimé, nous avons constaté, en la traitant par la *solution saturée de chlorure de sodium* et les *solutions alcalines*, soit par une *solution de protochlorure d'étain*, qu'elle était combinée comme l'albumine à du bichlorure de de mercure et que ce composé se comportait, sous plus

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	à midi.	à midi.
1	767,14	− 1,4		767,83	− 1,0		767,55	− 1,6		768,63	− 3,5		− 1,0	− 3,0	Couvert.	N.
2	768,76	− 5,0		768,12	− 1,8		767,87	− 0,8		768,55	− 0,8		− 0,7	− 8,9	Nuageux.	N. N. O.
3	767,28	− 5,0		766,55	− 2,2		765,68	+ 0,8		765,87	+ 1,2		+ 1,4	− 7,2	Couvert.	O.
4	767,39	+ 1,2		767,66	+ 1,8		767,48	+ 1,8		767,94	− 3,1		+ 1,8	+ 0,4	Couvert.	S.
5	763,69	− 2,6		761,89	− 2,8		760,62	− 3,4		759,89	− 0,6		+ 0,2	− 4,9	Couvert.	S. S. E.
6	757,53	+ 3,1		757,05	+ 3,7		756,49	+ 4,2		756,13	+ 5,2		+ 5,2	− 0,1	Couvert.	O. S. O.
7	754,57	+ 6,2		755,02	+ 7,5		756,21	+ 8,0		758,65	+ 4,5		+ 8,1	+ 5,0	Pluie.	O. S. O.
8	764,58	+ 1,0		765,00	+ 4,1		765,80	+ 4,0		767,65	+ 1,4		+ 5,7	+ 0,5	Vaporeux.	O.
9	769,31	+ 0,6		769,02	+ 1,8		768,60	+ 1,1		768,06	− 0,2		+ 1,8	− 0,7	Couvert.	S. S. O.
10	761,72	0,0		759,77	+ 1,5		757,25	+ 2,6		755,16	+ 6,3		+ 7,5	− 1,5	Couvert.	S. S. O.
11	760,40	+ 1,5		760,24	+ 2,4		760,49	+ 2,2		761,97	0,0		+ 2,4	+ 1,4	Très vaporeux.	N. E.
12	763,54	− 2,1		762,32	+ 1,0		761,09	+ 1,2		757,23	+ 0,5		+ 1,6	− 3,0	Beau.	S. S. E.
13	751,12	+ 5,7		749,25	+ 8,0		747,25	+ 9,7		746,71	+ 11,7		+ 11,2	0,0	Pluie.	S. O.
14	753,74	+ 3,7		755,18	+ 4,8		756,58	+ 4,0		760,20	+ 1,8		+ 5,0	+ 2,4	Beau.	N, N. O.
15	763,78	+ 0,3		763,62	+ 0,4		763,74	+ 0,6		764,88	− 1,7		+ 0,8	0,0	Beau.	N. N. E.
16	765,55	− 3,9		765,19	− 1,9		764,95	− 1,7		765,91	− 3,5		+ 1,6	− 4,9	Très-nuageux.	E. N. E.
17	764,87	− 4,8		763,86	− 2,8		762,76	− 1,0		761,85	+ 0,2		+ 1,0	− 5,8	Beau	E.
18	759,28	+ 1,9		758,21	+ 2,0		757,23	+ 2,1		756,33	+ 1,7		+ 2,1	+ 0,4	Couvert.	E. N. E.
19	754,12	+ 1,2		752,93	+ 0,4		752,35	0,0		752,26	− 1,4		+ 0,6	− 1,4	Couvert.	N. E.
20	752,14	− 1,4		751,84	− 1,0		751,38	− 0,5		752,39	− 1,0		+ 0,4	− 2,0	Couvert.	S. S. O.
21	752,76	+ 0,8		751,99	+ 2,7		751,85	− 3,8		750,95	+ 2,9		+ 3,8	− 1,5	Couvert.	S.
22	749,31	+ 4,3		747,47	+ 6,4		747,09	+ 7,9		748,28	+ 7,6		+ 8,3	+ 2,1	Couvert.	S.
23	749,61	+ 8,0		748,60	+ 9,2		748,03	+ 10,2		748,35	+ 9,0		+ 11,0	+ 7,1	Eclaircies.	S. S. O.
24	750,60	+ 8,7		750,53	+ 10,7		749,61	+ 10,6		748,91	+ 8,3		+ 10,6	+ 8,0	Couvert.	S. O.
25	748,56	+ 8,7		748,90	+ 10,1		748,06	+ 10,4		747,33	+ 9,1		+ 10,9	+ 7,4	Couvert.	S.
26	745,39	+ 7,5		745,00	+ 8,0		744,48	+ 8,8		744,47	+ 8,5		+ 9,1	+ 7,0	Pluie.	E. S. E.
27	745,53	+ 7,6		746,71	+ 6,7		747,03	+ 6,2		748,94	+ 4,6		+ 7,7	+ 7,1	Couvert.	N. E.
28	749,48	+ 4,0		749,34	+ 4,1		749,29	+ 2,9		750,42	+ 2,0		+ 4,1	+ 3,4	Brouillard humide.	N. N. O.
29	751,86	+ 2,0		751,99	+ 2,9		751,93	+ 3,2		753,48	+ 2,0		+ 3,1	+ 1,0	Couvert.	S. S. O.
30	755,05	+ 4,2		754,92	+ 7,7		754,73	+ 8,6		755,94	+ 6,4		+ 9,1	0,0	Nuageux.	S. S. E.
31	758,63	+ 5,9		758,74	+ 7,8		758,64	+ 8,2		758,52	+ 6,5		+ 8,4	+ 4,9	Couvert.	S. O.
1	764,20	− 0,2		763,79	+ 1,3		763,35	+ 1,6		763,65	+ 1,0		+ 3,0	− 2,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	758,85	+ 0,2		758,26	+ 1,5		757,78	+ 1,7		757,97	+ 0,8		+ 2,3	− 1,3	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,885
3	750,62	+ 5,6		750,38	+ 6,9		750,07	+ 7,3		750,51	+ 6,1		+ 7,9	+ 4,2	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 3,260
	757,65	+ 2,0		757,25	+ 3,3		756,84	+ 3,6		757,15	+ 2,8		+ 4,5	+ 0,4	Moyenne du mois + 2,4.	

Mémoire sur l'Influence des Défrichemens dans la Diminution des Cours d'Eau;

PAR M. BOUSSINGAULT.

C'est une question importante, et aujourd'hui généralement agitée, que celle de savoir si les travaux agricoles des hommes peuvent modifier le climat d'un pays. Les grands défrichemens, les desséchemens des marais qui influent sur la répartition de la chaleur pendant les différentes saisons de l'année, influent-ils aussi sur les eaux vives qui arrosent une contrée, soit en diminuant la quantité de pluie, soit en permettant aux eaux pluviales une évaporation plus prompte, lorsque des forêts étendues ont été abattues et transformées en grandes cultures?

Dans de nombreuses localités, on a cru reconnaître que, depuis un certain nombre d'années, des cours d'eau utilisés comme moteurs, se sont très sensiblement amoindris.

Sur d'autres points, on est fondé à croire que les rivières sont devenues moins profondes; et l'étendue croissante des plages recouvertes de galets, qui apparaissent sur leurs bords, semble attester la disparition d'une partie de leurs eaux; enfin des sources abondantes se sont presque taries. Ces remarques ont principalement été recueillies dans les vallées qui sont dominées par des montagnes, et l'on croit avoir remarqué que cette dimi-

nution des eaux a suivi de près l'époque à laquelle on a commencé à détruire sans aucun ménagement les bois qui se trouvaient répartis à la surface du pays.

Ces faits sembleraient indiquer que là où des déboisemens se sont effectués, il y pleut moins qu'autrefois : c'est en effet l'opinion qui prévaut assez généralement à cet égard, et si on l'admettait, sans un examen plus approfondi, on serait conduit à tirer tout d'abord cette conséquence, que les défrichemens diminuent la quantité annuelle de pluie qui tombe sur une contrée. Mais en même temps que l'on a constaté les faits que je viens de rapporter, on a observé que, depuis le déboisement des montagnes, les rivières et les torrens, qui semblent avoir perdu une partie de leurs eaux, présentent des crues subites et tellement extraordinaires qu'il en résulte souvent de grands désastres. De même on a vu, à la suite de violens orages, des sources à peu près sèches surgir tout-à-coup avec impétuosité, pour se tarir bientôt après (1). Ces dernières observations, on le conçoit facilement, doivent avertir de ne pas embrasser légèrement l'opinion commune, qui admet que la coupe des bois diminue la quantité annuelle de pluie : car il n'y aurait rien d'impossible à ce que, non seulement cette quantité de pluie n'ait pas varié ; mais il pourrait encore arriver que le volume des eaux courantes fût resté le même, malgré les apparences de sécheresse présentées à certaines époques de l'année par les rivières et les sources ; peut-être y trouverait-on cette seule différence que l'é-

(1) Observation communiquée par M. Larivière dans une séance de la Société des Sciences naturelles.

coulement de la même masse d'eau devient beaucoup plus irrégulière par l'effet du déboisement : par exemple, si les basses eaux que présente le Rhône, pendant une partie de l'année, étaient compensées exactement par un nombre suffisant de grandes crues, il en résulterait qu'aujourd'hui ce fleuve porterait encore à la Méditerranée le même volume d'eau qu'il y versait anciennement, à une époque antérieure aux déboisemens qui ont eu lieu près de ses sources, et lorsque, probablement, sa profondeur moyenne n'était pas, comme de nos jours, sujette à des variations considérables. S'il en était ainsi, les forêts auraient toujours cet avantage, qu'elles régulariseraient, qu'elles ménageraient en quelque sorte l'écoulement des eaux pluviales. Si réellement les eaux courantes deviennent plus rares, à mesure que les défrichemens prennent de l'extension, cela doit tenir à ce qu'en effet les pluies sont devenues moins abondantes, ou bien à ce que l'évaporation est grandement favorisée par un sol privé d'arbres qui n'est plus abrité à la fois contre les rayons du soleil et contre le vent. Ces deux causes, qui agissent toujours dans le même sens, doivent souvent se combiner, et avant de chercher à évaluer isolément ce qui appartient à l'une et à l'autre, il convient d'abord de constater s'il est bien établi que les eaux courantes diminuent à la surface d'une contrée, au milieu de laquelle s'opère un grand défrichement ; en un mot, il faut voir si l'on n'a pas pris l'apparence du fait pour la réalité. C'est là, au reste, le point utile de la question ; car une fois établi que les déboisemens atténuent le volume des cours d'eau, il est beaucoup moins important de savoir si cette diminution est due à telle ou telle cause. Il faut donc recher-

cher s'il ne se trouve pas dans la nature un ordre de phénomènes qui puisse servir de criterium, pour arriver à la solution de cette question.

Les lacs qui se trouvent, soit dans les plaines, soit sur les divers étages des chaînes de montagnes, me paraissent éminemment propres à éclairer cette discussion. On peut, en effet, considérer les lacs comme des jauges naturelles, destinées à évaluer, sur une échelle colossale, les variations qui peuvent avoir lieu dans la quantité d'eaux courantes qui arrosent un pays. Si la masse de ces eaux éprouve une variation, dans un sens quelconque, il est évident que cette variation, et le sens dans lequel elle aura lieu, sera indiquée par le niveau moyen du lac, par la raison qui fait que le niveau d'un lac varie à différentes époques de l'année, selon que la saison est sèche ou pluvieuse. Ainsi, le niveau moyen d'un lac s'abaissera, si la quantité annuelle d'eau courante qui coule sur une contrée, diminue ; il s'élèvera, au contraire, si ces eaux vives deviennent plus abondantes ; enfin ce niveau restera stationnaire, si le volume d'eau qui se rend dans le lac n'éprouve aucune variation. Dans la discussion qui va suivre, j'ai fait usage, de préférence, des observations relatives aux lacs qui n'ont pas d'issues ; la raison en est facile à saisir, puisqu'il s'agit de constater des changemens de niveau, souvent assez faibles. Je ne néglige pas cependant ce qui est relatif aux lacs qui laissent déborder les eaux par un canal ; parce que j'ai la conviction que leur étude peut encore conduire à des résultats assez précis. Avant d'entrer en matière, je dois donner quelques éclaircissemens, afin de bien assigner la valeur que j'attache au mot *changement de niveau*.

Les géologues reconnaissent que partout à la surface du globe le niveau des eaux a éprouvé des variations considérables, soit qu'on porte son attention sur les bords de la mer, ou dans le voisinage des grands lacs. Le fait est constant et n'est révoqué en doute par personne. On n'est pas aussi généralement d'accord sur la réalité du phénomène ; les uns, et c'est le plus grand nombre, prétendent que dans beaucoup de cas le changement de niveau n'est qu'apparent, que les masses d'eau ne se sont pas abaissées, mais que les côtes ont été soulevées. Les autres, au contraire, voient une véritable disparition de la masse de liquide, un vrai dessèchement ; de part et d'autre, on apporte des raisons en faveur de l'une ou de l'autre manière de voir : je n'ai pas besoin de prendre part, pour le moment, dans la dispute qui divise les géologues. Je n'aurai nullement à m'occuper des côtes baignées par l'Océan ; je n'invoquerai pas davantage les grandes différences de niveau qui ont évidemment eu lieu dans certains lacs, à la suite de circonstances géologiques qui se trouvent en dehors de mon sujet ; ces variations, souvent énormes, paraissent, en général, avoir été occasionnées par de violentes catastrophes qui, à très peu d'exceptions près, ont été antérieures aux temps historiques. Je ne ferai usage que des changemens de niveau observés dans les lacs par nos devanciers ou par nos contemporains : en un mot, je n'attacherai de valeur qu'aux faits qui se sont accomplis sous les yeux des hommes, puisque c'est l'influence de leurs travaux agricoles sur l'état météorologique de l'atmosphère que je me propose d'apprécier. Ce que j'ai à dire a été particulièrement observé en Amérique. Toutefois, je chercherai à établir

que ce qui est vrai pour l'Amérique l'est encore pour tout autre continent.

Un des pays les plus intéressans de Venezuela est, sans aucun doute, la vallée d'Aragua, située à une petite distance de la côte, douée d'un climat chaud et d'un sol d'une fertilité sans exemple; elle réunit tous les genres de culture propre aux régions tropicales; sur les monticules qui s'élèvent du fond de la vallée, on ne voit pas sans étonnement des champs qui rappellent l'agriculture de l'Europe. Le blé réussit assez bien sur les hauteurs qui dominent la Vittoria; bornée au nord par la chaîne du littoral, au sud par un système de montagnes qui la sépare des Llanos; la vallée d'Aragua se trouve limitée à l'est et à l'ouest par une série de collines qui la ferment complétement. Par cette singulière configuration du terrain, les rivières qui prennent naissance dans son intérieur n'ont aucune issue vers l'Océan. Leurs eaux s'accumulent dans la partie la plus basse de la vallée et forment, par leur réunion, le beau lac de Tacarigua ou de Valencia. Ce lac, qui, au rapport de M. de Humboldt, excède en étendue celui de Neufchâtel, en Suisse, est élevé de 439 mètres au dessus de la mer; sa longueur est d'environ dix lieues; sa plus grande largeur ne dépasse pas deux lieues et demie. A l'époque où M. de Humboldt visitait la vallée d'Aragua, les habitans étaient frappés du desséchement graduel que subissait le lac depuis une trentaine d'années. En effet, il suffisait de comparer les descriptions données par les anciens historiens, avec son état actuel, pour reconnaître, après avoir fait une large part pour les exagérations, que les eaux s'étaient consi-

dérablement abaissées. Les faits parlaient assez haut d'eux-mêmes.

Oviedo (1) qui, vers la fin du quinzième siècle, avait si souvent parcouru la vallée d'Aragua, dit positivement que Nueva Valencia fut fondée en 1555, à une demi-lieue du lac de Tacarigua ; en 1800, M. de Humboldt reconnut que cette ville se trouvait éloignée du rivage de 2700 toises (2).

L'aspect du terrain en apportait d'ailleurs de nouvelles preuves ; des monticules qui s'élèvent dans la plaine conservent encore aujourd'hui le nom d'îles, qu'elles portaient autrefois à plus juste titre, lorsqu'elles étaient environnées d'eau. Les terres, mises à nu par le retrait du lac, étaient transformées en admirables cultures de cotonniers, de bananiers et de cannes à sucre. Des constructions élevées près du rivage voyaient les eaux s'éloigner d'année en année. En 1796, des îles nouvelles firent leur apparition. Un point militaire important, une forteresse bâtie en 1740, dans l'île de la *Cabrera*, se trouvait alors dans une péninsule (3). Enfin dans deux îles de granit, celles de *Cura* et de Cabo-Blanco, M. de Humboldt rencontra, dans des broussailles, à quelques toises au dessus du niveau des eaux, du sable fin, rempli d'hélicites (4). Des faits aussi clairs, aussi certains, n'avaient pu manquer de faire naître, de la part des savans

---

(1) Son *Historia de la provincia de Venezuela* a été publiée en 1723.

(2) Humboldt, t. v, p. 165.

(3) Humboldt, t. x, p. 148.

(4) Humboldt, t. v, p. 170.

du pays, de nombreuses explications, qui toutes avaient de commun une issue souterraine, qui permettait aux eaux du lac un libre écoulement (1) vers l'Océan. M. de Humboldt fit justice de ces hypothèses, et après un mûr examen des localités, ce célèbre voyageur n'hésita pas à voir la cause de la diminution des eaux du lac de Tacarigua dans les nombreux défrichemens qui avaient eu lieu depuis un demi-siècle, dans la vallée d'Aragua. « En abattant les arbres qui couvrent la cime et le flanc des montagnes, a-t-il dit, les hommes, sous tous les climats, préparent aux générations futures deux calamités à la fois : un manque de combustible et une disette d'eau (2). »

Depuis Oviedo qui, comme tous les chroniqueurs, a gardé un silence absolu sur une diminution du lac, la culture de l'indigo, celle de la canne, du coton, du cacao avaient pris une immense développement. La vallée d'Aragua présentait, en 1800, une population aussi dense qu'aucune des parties les mieux peuplées de la France. On était agréablement surpris de l'aisance qui régnait dans les nombreux villages habités par cette population industrieuse. Tel était l'état prospère de ce beau pays, quand M. de Humboldt habitait la Hacienda de Cura.

Vingt-deux ans plus tard, j'explorais à mon tour la vallée d'Aragua. J'avais fixé ma résidence dans la petite ville de Maracay. Depuis plusieurs années, les habitans avaient fait la remarque que non seulement les eaux du lac avaient cessé de diminuer, mais qu'elles avaient subi

(1) Humboldt, t. v, p. 171.
(2) Humboldt, t. v, p. 173.

une hausse très sensible. Des terrains, naguère occupés par des plantations de coton, étaient submergés. Les îles de las Nuevas Aparecidas, qui étaient sorties des eaux en 1796, étaient devenues, de nouveau, des hauts fonds dangereux pour la navigation. La langue de terre de la Cabrera, au côté nord de la vallée, était tellement étroite, que la plus petite crue du lac l'inondait totalement. Un vent soutenu du nord-ouest suffisait pour couvrir d'eau la route qui conduit de Maracay à Nueva Valencia.

Les craintes, qui pendant si long-temps avaient inquiété les habitans riverains, étaient changées de nature ; ce n'était plus le desséchement complet du lac que l'on redoutait. On se demandait si les envahissemens successifs de ces eaux continueraient encore long-temps à s'emparer des propriétés ; ceux qui avaient expliqué la diminution du lac en imaginant des canaux souterrains s'étaient empressés de les boucher, pour donner raison de l'exhaussement des eaux.

Dans les vingt-deux ans qui venaient de s'écouler, de graves événemens politiques s'étaient accomplis. Venezuela n'appartenait plus à l'Espagne. La paisible vallée d'Aragua avait été le théâtre des luttes les plus sanglantes ; la guerre à mort avait désolé ces riantes contrées, décimé ses populations. Au premier cri d'indépendance, un grand nombre d'esclaves trouvèrent leur liberté en servant sous les drapeaux de la nouvelle république. Les grandes cultures furent abandonnées, et la forêt si envahissante sous les tropiques eut bientôt repris une grande partie du terrain que les hommes lui avait arraché par plus d'un siècle de travaux constans et pénibles.

Lors de la prospérité croissante de la vallée d'Aragua,

les principaux affluens du lac étaient détournés pour servir à de nombreuses irrigations ; le lit des rivières se trouvait à sec pendant plus de six mois de l'année. A l'époque que je rappelle, leurs eaux qui n'étaient plus utilisées, coulaient librement.

Ainsi, pendant le développement de l'industrie agricole de la vallée d'Aragua, lorsque les défrichemens se multiplient, quand les grandes cultures prennent de l'extension, le niveau du lac baisse graduellement ; plus tard, durant une période de désastres, heureusement passagers, les défrichemens s'arrêtent, les terres occupées par la grande culture sont en partie rendues à la forêt ; alors les eaux cessent de baisser, et bientôt elles prennent un mouvement ascensionnel non équivoque.

Je porterai maintenant la discussion, sans toutefois sortir de l'Amérique, dans une région où le climat est analogue à celui de l'Europe ; là, on peut parcourir des champs immenses couverts de céréales : je veux parler des plateaux de la Nouvelle-Grenade, de ces hautes vallées, élevées de 2000 à 3000 mètres, et dans lesquels, on éprouve, pendant toute l'année, une température de 14 à 16° centig. Les lacs sont fréquens dans les Cordilières : il me serait facile d'en décrire un grand nombre ; mais je me bornerai à citer ceux qui ont été le sujet d'anciennes observations.

Le village d'Ubaté se trouve placé dans le voisinage de deux lacs : il y a environ soixante ans, ces deux lacs n'en formaient qu'un seul (1).

Les anciens habitans ont vu successivement les eaux

---

(1) J'ai trouvé la hauteur de ces lacs de 2562 mètres.

diminuer et de nouvelles plages s'étendre d'année en année. Aujourd'hui des champs de blé, d'une fertilité extrême, couvrent un terrain qui était encore complétement inondé il y a trente ans (1).

Il suffit de parcourir les environs d'Ubaté, de consulter les plus vieux chasseurs du pays, de compulser les archives des paroisses, pour rester convaincu que de nombreuses forêts ont été abattues. Les défrichemens continuent, et il est constant que la retraite des eaux, bien que beaucoup plus lente qu'autrefois, n'a pas encore entièrement cessé.

Le lac de Fuquené, situé dans la même vallée, à l'est d'Ubaté, mérite toute notre attention. Par des mesures barométriques, faites avec un soin extrême, j'ai trouvé qu'il a la même élévation que ceux d'Ubaté. Il y a près de deux siècles que ce lac fut visité par don Lucas Fernandes de Piedrahita, évêque de Panama, à qui l'on doit l'*Histoire de la conquête de la Nouvelle-Grenade*; cet auteur, dont j'ai eu plus d'une fois l'occasion de constater l'exactitude qu'il a mise dans l'évaluation des distances, donne au lac de Fuquené dix lieues de longueur sur trois lieues de largeur (2). Par une circonstance des plus heureuses, le docteur Roulin a eu, il y quelques années, l'occasion de lever un plan de ce lac, auquel il a trouvé une lieue et demie de longueur sur une lieue de largeur.

(1) L'abaissement du niveau moyen d'un lac est d'autant plus facile à constater, qu'une baisse de 3 à 4 pouces met souvent à sec une très grande surface de terrain.

(2) Piedrahita, *Historia de la conquista de la Nueva Granada*, p. 5.

On pourrait craindre que les dimensions adoptées par Piedrahita ne soient exagérées. Je ne le crois pas ; et en m'appuyant d'un côté sur mes nivellemens barométiques, de l'autre sur le silence qu'ont gardé les anciens chroniqueurs à l'égard des lacs d'Ubaté, silence qui serait d'autant plus remarquable qu'ils ont cité des amas d'eau beaucoup moins considérables ; j'incline à croire qu'à l'époque où l'évêque de Panama visitait ce pays, il n'y avait qu'un seul grand lac qui se continuait sans interruption, depuis Ubaté jusqu'à Fuquené. Dans cette supposition, l'évaluation de Piedrahita n'a plus rien d'exagéré. Au reste, le fait de la retraite des eaux est beaucoup plus important que l'évaluation de la surface du terrain laissé à sec ; ce fait n'est révoqué en doute par personne : les habitans de Fuquené savent tous que le village fut bâti très près du lac : aujourd'hui il se trouve à environ une lieue. Anciennement, on procurait aisément à Fuquené les bois de construction dont on avait besoin ; les montagnes qui s'élèvent de part et d'autre de la vallée étaient couvertes, jusqu'à une certaine hauteur, des arbres propres à ces régions froides ; le chêne de la Cordilière (*encinos*) y abondait ; on y trouvait aussi de nombreux lauriers (*myrica*), dont on tirait une grande quantité de cire. Maintenant, ces montagnes sont presque totalement déboisées : c'est principalement l'exploitation des sources salées de Taosa et d'Enemocon, qui a été la cause de la destruction rapide des bois, dans les environs d'Ubate et de Fuquené. A tous ces faits authentiques, et que je pourrais au besoin multiplier, on peut répondre que la disparition des eaux, tout incontestable qu'elle est, aurait peut-être eu lieu sans le déboisement. On peut soutenir à la rigueur que le desséchement est dû à une tout

autre cause à nous inconnue, et qu'il faut la ranger parmi les nombreux phénomènes dont nous constatons la réalité, mais qu'il ne nous est pas donné d'expliquer.

Je n'ai pas à citer ici, comme j'ai pu le faire pour le lac de Valencia, une recrudescence des eaux, occasionée par l'abandon de la culture et l'apparition de nouveaux bois. Je pourrais cependant invoquer, en faveur de l'opinion que je défends, la lenteur du dessèchement dans la vallée de Fuquené, depuis que l'abattage des arbres a presque totalement cessé. Les cultivateurs ne voyant plus se former aussi rapidement qu'autrefois ces terrains fertiles que le lac abandonne, pensent déjà au moyen d'obtenir directement ce qu'ils obtenaient par l'effet du déboisement du pays. C'est dans ce but qu'en 1826 des spéculateurs avisaient au moyen propre à dessécher entièrement le fond de la vallée, en ouvrant une issue aux eaux du lac. Je préfère présenter une preuve évidente, et je la trouverai, je pense, en continuant à étudier des phénomènes du même ordre. Je vais montrer que des lacs, qui sont dans une situation telle que jamais aucun déboisement n'a eu lieu dans leurs alentours, n'ont éprouvé aucun changement dans leur niveau.

Je commencerai par le lac de Tota, parce qu'il n'est pas très éloigné de Fuquené; qu'il se trouve d'ailleurs dans des circonstances géologiques semblables, et qu'il est en même temps le lac le plus curieux qu'on puisse rencontrer dans toute la Nouvelle-Grenade.

Le lac Tota est placé sur un point très élevé de la Cordilière de Sogamoso; son élévation doit approcher de 4,000 mètres. A cette hauteur, la végétation disparaît presque entièrement. On aperçoit çà et là, dispersées sur la roche de grès, quelques unes des plantes qui carac-

térisent la région des Paramos, des Saxifrages, des Freglejones, enduits d'un épais duvet, et les graminées, semblables à de la paille sèche, qui ont fait donner aux Savanes le nom de *Pajonales*.

Le lac est à peu près circulaire, et Piedrahita, qui le visita en 1652, lui donne deux lieues de diamètre; ses eaux, quand elles sont soulevées par les vents, forment des vagues qui rendent la navigation dangereuse. Une tradition, bien antérieure à la découverte de l'Amérique, fait résider dans le lac un monstre marin : c'est lui qui agite ses eaux et les verse sur le chemin qui est marqué sur le rivage.

Des personnes dignes de foi m'ont assuré avoir vu à la surface du lac, non un monstre, comme l'affirment les Indiens, mais bien une masse d'eau s'élever subitement et communiquer en retombant une agitation telle à la masse liquide que les vagues viennent inonder la route que les voyageurs sont obligés de parcourir. Tout le monde reconnaîtra à cette description un phénomène analogue aux seiches du lac de Genève. Les Indiens ont la prétention de pouvoir prédire, par l'aspect de l'atmosphère, l'agitation des eaux, ou, comme ils le disent, si le lac doit se fâcher; il est alors prudent de ne pas se mettre en route. En 1652, le chemin passait, comme il passe encore aujourd'hui, tout au bord du lac, et les seiches qui se succédaient alors avec autant de fréquence qu'à présent, rendaient le trajet tout aussi dangereux, la route se trouvant comprise entre le lac et un mur de rochers élevés. Les eaux baignent les mêmes roches, et leur niveau n'a pas éprouvé plus de changement que la contrée déserte et stérile qui les environne.

Peut-être trouvera-t-on que je ne devais pas faire entrer, comme élément de la discussion, la description d'un lac placé à la dernière limite de la vie végétale.

Dans la crainte que l'exemple que j'ai cru devoir choisir, parce qu'il me paraissait frappant, doive être repoussé précisément parce qu'il est pris au milieu d'une contrée rocheuse et pour ainsi dire dénuée de végétation, je me vois forcé de décrire de nouveaux lacs, moins élevés que celui de Tota et dont les eaux sont restées stationnaires depuis des siècles, bien qu'ils soient placés au centre d'un pays riche par son agriculture, mais dont l'aspect n'a jamais changé : c'est près de l'équateur, dans la province de Quito, que je les ai étudiés.

En laissant Ibarra pour se rendre à Quito, on traverse une vallée charmante, dans laquelle se rencontre le lac de San-Pablo; les Indiens lui conservent son ancien nom de Chilcapan; j'ai trouvé qu'il est élevé de 2763 mètres au dessus de l'Océan. La température correspondante à cette hauteur, ne permet plus la culture du blé ni celle du maïs; mais on aperçoit de nombreux champs d'orge, d'avoine et de pommes de terre; tout le fond du pays consiste en beaux pâturages, les collines sont couvertes de moutons que l'on élève pour l'exploitation des laines, qui alimentent les fabriques de draps de la province. Les nombreux villages qui avoisinent le lac existaient bien avant la conquête; la masse de la population est encore purement indienne; elle a conservé ses usages et son idiome; les choses paraissent se trouver dans l'état où elles étaient sous l'empire des Incas. La seule différence essentielle qu'il soit peut-être possible de signaler, c'est le pacage des moutons qui a remplacé celui des lamas : toutefois

ces derniers animaux sont encore assez communs; on rencontre fréquemment sur les routes des troupeaux de lamas, conduits par un Indien qui les dirige, chargés de marchandises vers les villes voisines.

Un fait admis par tout le monde, c'est que le plateau de San-Pablo n'est plus boisé, depuis un temps immémorial. Sous les Incas, c'était déjà une terre de pacage. Des bergeries, établies depuis plus d'un siècle au bord du lac, n'ont pas vu le rivage s'éloigner; et la route que suivit Huayna-Capac, quand il partit de Quito pour aller faire la conquête de Otavalu, fixe encore aujourd'hui la limite des eaux.

La Cordilière qui sépare la vallée de San-Pablo des côtes de la mer du Sud est couverte, sur la pente orientale, de forêts épaisses presque impénétrables. J'indique cette circonstance, parce que j'ai la conviction qu'un grand déboisement, qui aurait lieu au dessous d'un lac alpin, même à une assez grande distance, influerait encore sur le niveau des eaux.

Je pourrais citer, sans m'éloigner beaucoup de la localité que je viens de faire connaître, le singulier lac de Cuicocha qui occupe un bassin trachytique, dans lequel deux îles, examinées avec beaucoup de soin par le colonel Hall, attestent la stabilité et la constance de son niveau. L'étude du lac de Yaguar-Cocha, ou le lac de Sang, nommé ainsi depuis que Huayna-Capac rougit ses eaux avec le sang de 30,000 Indiens Cañares qu'il y fit égorger, nous conduirait à un résultat semblable. Ces deux lacs n'ont aucune issue; mais j'ai choisi de préférence celui de Chilcapan, précisément parce qu'il a une ouverture naturelle au nord, par laquelle sort le Riô-Blanco. J'ai

voulu montrer, qu'ainsi que je l'ai dit en commençant, les observations faites sur des lacs ouverts n'étaient pas à rejeter. L'effet qui doit tendre à produire un cours d'eau qui sort d'un lac par une gorge est celui de creuser, d'approfondir cette gorge, et, par suite, l'abaissement des eaux. J'ai fait voir que, malgré cette circonstance, les eaux du Chilcapan n'ont pas baissé sensiblement. En examinant avec attention la roche de trachyte, là où le Rio-Blanco prend naissance, je n'ai rien reconnu qui indique une action érosive du cours d'eau. Dans les nombreuses cascades que j'ai été à même d'examiner, je crois avoir reconnu qu'en effet une masse d'eau pouvait, en tombant, creuser profondément les pierres les plus dures; mais je n'ai pas observé que l'action de l'eau fût bien marquée, lorsqu'elle coule sur une roche, à moins que le cours d'eau n'entraîne, comme c'est généralement le cas pour les torrens, des cailloux dont le frottement continuel peut user la surface de la roche sur laquelle ils glissent.

Je terminerai ce que j'ai à dire sur les lacs de l'Amérique méridionale, en parlant de celui de Quilatoa, déjà situé dans l'autre hémisphère, parce qu'il a été exactement observé, à deux époques suffisamment éloignées l'une de l'autre, en 1740 et en 1831.

Quand on séjourne à Latacunga, ville située à peu de distance du Cotopaxi, on entend souvent parler des merveilles de la Laguna de Quilatoa. De temps à autre, ce lac jette des flammes qui embrasent les arbustes qui croissent sur ses bords; il produit de fréquentes détonnations qui s'entendent à une très grande distance. Il n'en fallait pas davantage pour déterminer M. de la Con-

damine, qui en septembre 1738 se trouvait à Latacunga, à entreprendre une excursion au lac de Quilatoa. Il reconnut à ce lac 200 toises de diamètre ; car il est tout-à-fait circulaire : il s'en fallait de 20 toises environ que l'eau n'atteignît ses bords escarpés.

Le 28 novembre 1831, je me trouvais aussi près du lac de Quilatoa. On ne saurait mieux le comparer qu'à un cratère dont le fond est occupé par de l'eau. J'ai trouvé qu'il est élevé de 3918 mètres, c'est-à-dire qu'il appartient à la région froide ; en effet, il est entouré de pâturages immenses, et 500 mètres plus bas se trouve la bergerie de Piliputzin ; à l'est, la cordilière qui descend vers la côte est couverte de forêts à peu près inconnues. Les renseignemens que nous donnèrent les bergers qui vivent dans la proximité du lac, firent disparaître tout le merveilleux qu'on lui attribue ; jamais ils n'avaient vu de flammes sortir de ses eaux ; jamais ils n'avaient entendu de détonnations. Le résultat de mon excursion au lac de Quilatoa fut de constater que les choses se trouvent comme elles étaient à l'époque du voyage de M. la Condamine.

L'étude des lacs, si communs en Asie, conduirait probablement à un résultat conforme à celui qui se déduit des observations faites dans l'Amérique méridionale, savoir, que les eaux qui arrosent une contrée diminuent à mesure que les déboisemens se multiplient, que la culture prend de l'extension. Les travaux récens de M. de Humboldt, qui ont jeté un jour si nouveau sur cette partie du globe, semblent ne laisser que peu de doute à cet égard. Après avoir fait voir que le système de l'Atlai va s'éteindre par une suite de coteaux dans les stepps

de Kirghiz, et que, par conséquent, la chaîne de l'Oural ne se lie pas à l'Altai, ainsi qu'on le croyait généralement; ce célèbre géographe montre que précisément là où l'on avait coutume de placer les monts Alghiniques commence une région remarquable de lacs qui se continue dans les plaines qui sont traversées par les rivières d'Ichim, d'Omsk et d'Ob (1). On dirait que ces lacs nombreux sont le résidu de l'évaporation d'une grande masse d'eau qui, jadis, couvrait tout le pays, et qui aurait été fractionnée en autant de lacs particuliers, par la configuration du sol. En traversant le stepp de Baraba, pour se rendre de Tobolsk à Barnaoul, M. de Humboldt a constaté que partout le desséchement augmente rapidement par l'effet de la culture.

L'Europe possède aussi ses lacs, et il reste à les examiner sous le point de vue qui nous occupe. J'ai parcouru trop rapidement la Suisse pour que mon attention ait pu être suffisamment dirigée sur les lacs de cette contrée intéressante. Heureusement, un observateur illustre nous a laissé des documens précieux qui viennent encore fournir de nouvelles preuves de l'influence de la culture sur la diminution des eaux.

Saussure, dans ses premières recherches sur la température des lacs de la Suisse, examina ceux qui sont placés au pied de la première ligne du Jura.

Le lac de Neufchâtel a huit lieues de longueur; sa plus grande largeur ne dépasse pas deux lieues. Saussure fut frappé, en le visitant, de l'étendue que ce lac devait avoir

(1) Humboldt, *Fragmens Asiatiques*, t. 1, p. 40-60.

autrefois : car, dit-il, les grandes prairies horizontales et marécageuses, qui le terminent au sud-ouest, ont été indubitablement couvertes d'eau.

Le lac de Bienne a trois lieues de longueur sur une de largeur; il est séparé de celui de Neufchâtel par une suite de plaines qui furent vraisemblablement inondées.

Le lac Morat est aussi séparé du lac de Neufchâtel par des marais horizontaux, qui, à n'en pas douter, étaient autrefois submergés. Alors, ajoute Saussure, les trois grands lacs de Neuchâtel, de Bienne et Morat, étaient réunis dans un seul bassin (1).

En Suisse, comme en Amérique, comme en Asie, les anciens lacs, qu'on pourrait appeler les lacs primitifs, ceux qui occupaient le fond des vallées, lorsque le pays était inculte et sauvage, se sont divisés, par l'effet du desséchement, en un certain nombre de lacs indépendans.

Je terminerai la tâche que je me suis imposée, en utilisant, dans l'intérêt de la discussion que je cherche à éclaircir, les observations de Saussure, sur le lac de Genève. Ce lac est, pour ainsi dire, le point de départ des immenses travaux de ce physicien célèbre. Personne ne l'a mieux étudié que lui.

Saussure admet qu'à une époque bien antérieure aux temps historiques, les montagnes qui dominent le lac étaient ensevelies sous les eaux ; une catastrophe occasionna une débâcle, et bientôt le courant n'occupa plus que le bas de la vallée : le lac de Genève fut formé.

En se fondant sur les monumens construits par les hommes, on ne saurait douter que depuis douze à

---

(1) Saussure, *Voyage dans les Alpes*, t. II, chap. XVI.

treize cents ans, les eaux du lac de Genève ne se soient graduellement retirées. C'est évidemment sur les plages, qu'elles ont abandonnées, que le quartier de Rive et les rues basses ont été bâtis (1). Cet abaissement de la surface du niveau du lac, poursuit Saussure, n'est pas seulement l'effet du creusement du canal de décharge, il a été produit aussi par une diminution dans la quantité des eaux qui y affluent.

La conséquence qu'il est permis de tirer des observations de Saussure, c'est que depuis douze à treize cents ans les eaux courantes ont diminué graduellement, dans les contrées voisines du lac de Genève. Personne ne contestera, je pense que, durant cette longue période, il n'y ait eu en Suisse d'immenses défrichemens et un progrès toujours croissant dans la culture de ce beau pays. Par l'examen des niveaux des lacs, nous sommes arrivés à cette conclusion que, dans les contrées où se sont opérés de grands défrichemens, il y a eu très probablement diminution dans les eaux vives qui coulent à la surface du terrain; tandis que là où il ne s'est effectué aucun changement, les eaux courantes ne paraissent pas avoir subi de variation.

Les forêts, considérées sous le point de vue qui nous occupe, auraient donc pour effet, d'abord, de conserver le volume des eaux destinées aux usines et aux canaux, et ensuite de s'opposer à ce que les eaux pluviales se réunissent et s'écoulent avec une trop grande rapidité, en mettant un obstacle à l'évaporation.

Qu'un sol couvert d'arbres soit moins propre à favori-

(1) Saussure, *Voyages*, t. I, chap. VI.

ser l'évaporation qu'un terrain déboisé, c'est ce que tout le monde admettra sans discussion ; mais pour bien observer les différences de ces deux conditions, il faut voyager sur une route qui traverse successivement un pays découvert et un pays boisé, quelque temps après une saison pluvieuse. On remarque alors que les parties de la route qui se trouvent dans la forêt sont encore couvertes de boue, lorsque déjà celles qui sont tracées sur le terrain découvert sont entièrement sèches.

C'est surtout dans l'Amérique méridionale que la difficulté de l'évaporation sur un sol ombragé par des forêts épaisses est plus tranchée. Dans les forêts l'humidité y est constante, même long-temps après la saison des pluies ; les sentiers qui y sont tracés sont, pendant toute l'année, de véritables bourbiers ; l'unique moyen de dessécher ces routes forestières, est de leur donner une largeur de 80 à 100 mètres, ce qui revient à dire qu'il faut faire un véritable défrichement.

Une fois admis que les eaux courantes diminuent par l'effet des défrichemens, il convient d'examiner si cette diminution provient d'une moindre quantité de pluie, ou d'une plus grande évaporation, ou bien encore si elle est due aux irrigations.

J'ai posé en principe, dans le commencement de ce mémoire, qu'il devait être à peu près impossible de faire nettement la part de ces différentes causes. J'essayerai toutefois, en terminant, de les apprécier d'une manière générale. La discussion gagnera déjà quelque chose, si je prouve qu'il peut y avoir diminution d'eaux courantes par l'effet seul du défrichement, sans que ces diverses causes agissent simultanément.

Pour ce qui est relatif à l'irrigation, il faut nécessairement distinguer entre le cas où une grande culture est substituée à la forêt, et celui où un terrain aride, non boisé, est rendu cultivable par l'industrie de l'homme. Dans le premier cas, il est assez probable que l'irrigation ne contribue que pour fort peu de chose dans l'altération de la masse d'eaux courantes ; car on peut bien admettre que la quantité d'eau consommée pour le compte de la végétation d'une surface donnée de forêts, doit égaler, sinon surpasser celle qui sera absorbée par une surface égale, livrée à la culture après le déboisement. Alors, l'influence exercée par ce terrain cultivé rentre dans la condition d'un sol défriché, agissant uniquement en favorisant l'évaporation des eaux pluviales. Dans le second cas, c'est-à-dire, dans celui où une grande étendue de pays inculte aura été couverte de culture, il y aura évidemment consommation d'eau par la végétation qu'on y aura favorisée ; l'introduction de l'industrie agricole tendra donc à diminuer les cours d'eaux qui sillonnent ce pays. C'est très probablement à une circonstance semblable qu'il faut attribuer le desséchement graduel des lacs qui jaugent une grande partie des eaux vives du nord de l'Asie. Il est à peu près inutile d'ajouter que, dans une circonstance de ce genre, l'effet dû seulement à l'évaporation des eaux pluviales n'est pas augmenté ; cet effet doit plutôt être moindre : car sur un sol couvert de plantes, l'eau s'évapore plus difficilement que sur un sol dénué de végétation.

Dans les considérations que j'ai présentées sur les lacs de Venezuela, de la Nouvelle-Grenade et de la Suisse, on peut attribuer directement la disparition d'une partie

des eaux courantes tributaires de ces lacs, à une moindre quantité de pluies ; mais on peut soutenir avec tout autant de raison qu'elle est simplement la conséquence d'une évaporation plus rapide des eaux pluviales. Il est effectivement des circonstances sous l'influence desquelles la diminution des eaux vives est occasionnée par une évaporation plus active. J'ai entendu citer à ce sujet un bon nombre d'exemples ; mais dans une discussion de ce genre, c'est moins des faits nombreux que des faits bien avérés qu'il convient d'adopter. Pour ce motif, je me bornerai à rapporter deux observations : l'une est due à M. Desbassyns de Richemond, qui l'a recueillie à l'île de l'Ascension ; l'autre m'est particulière : elle est au nombre des faits que j'ai enregistrés pendant un séjour de plusieurs années aux mines de Marmato.

Dans l'île de l'Ascension, on a vu une belle source placée au bas d'une montagne, primitivement boisée, perdre son abondance et se tarir, lorsqu'on eut coupé les arbres qui couvraient la montagne. On attribua la perte de la source au déboisement. On boisa de nouveau, et quelques années après, la source reparut peu à peu et coula bientôt avec son ancienne abondance.

La montagne métallifère de Marmato est située dans la province de Popayan, au milieu de forêts immenses. Le cours d'eau sur lequel les bocards sont établis est formé par la réunion de plusieurs petits ruisseaux qui prennent naissance sur le plateau de San Jorge : c'est un espace extrêmement boisé qui domine l'établissement.

En 1826, lorsque je visitais ces mines pour la première fois, Marmato consistait en quelques misérables cabanes habitées par des nègres esclaves. En 1830, époque à laquelle je quittai cette localité, Marmato présentait l'as-

pect le plus animé ; on y voyait de grands ateliers, une fonderie d'or, des machines pour diviser et amalgamer le minéral. Une population libre, de près de 3,000 habitans, se trouvait échelonnée sur la pente de la montagne. C'est dire que de copieuses coupes de bois avaient été faites, tant pour la construction des machines et des habitations que pour la fabrication du charbon. Pour la facilité du transport, les coupes avaient eu lieu sur le plateau de San Jorge. Le défrichement durait à peine depuis deux ans que déjà l'on s'aperçut que le volume d'eau dont on dispose pour les machines, avait diminué notablement. Le volume d'eau était mesuré (1) par le travail des machines. La question était grave, car à Marmato une diminution dans la quantité d'eaux motrices est toujours suivie d'une diminution dans le produit en or.

A Marmato, à l'île de l'Ascension, il n'est nullement probable qu'un défrichement local et aussi limité ait pu influer assez sur l'état météorologique de l'atmosphère, pour faire varier la quantité annuelle de pluie qui tombe sur la contrée. Il y a plus, à Marmato, aussitôt qu'on eut constaté la diminution des eaux, on s'empressa d'établir un pluviomètre (2). Dans le cours de la deuxième année d'observation, on mesura une quantité de pluie plus forte que celle recueillie pendant la première année, bien que les défrichemens aient continué, et sans qu'on ait remarqué une augmentation appréciable dans les eaux motrices (3).

---

(1) Un jaugeage exact fait à différentes époques a prouvé la diminution réelle des eaux motrices.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 167.

(3) Deux années d'observations udométriques sont suffisantes,

Il est donc vraisemblable que des déboisemens locaux, très peu étendus, peuvent atténuer et même faire disparaître des sources et des ruisseaux, sans que cet effet puisse être attribué à une moindre quantité de pluie.

Il reste à examiner si les grands défrichemens, ceux qui embrassent un pays étendu, peuvent rendre les pluies moins abondantes? Les observations udométriques conduiront seules à résoudre la question. Malheureusement, les observations qu'il est permis de discuter sont trop peu anciennes, et en Europe elles ont été généralement commencées, lorsque les grands déboisemens étaient déjà effectués. Les États-Unis d'Amérique, où les forêts disparaissent avec une inconcevable rapidité, nous présenteront peut-être, dans un temps qui n'est pas très éloigné. une série précieuse de faits.

En étudiant, sous les tropiques, le phénomène de la pluie, je suis arrivé à me former, sur la question du déboisement, une opinion que j'ai déjà fait partager à plusieurs observateurs.

Pour moi, il est constant qu'un défrichement très étendu diminue la quantité annuelle de pluie qui tombe sur une contrée.

On a dit depuis long-temps que, dans les régions équinoxiales, l'époque de la saison pluvieuse revient chaque année avec une étonnante régularité : cela est de la plus grande exactitude; seulement, ce fait météorologique ne doit pas être énoncé d'une manière trop générale.

---

même entre les tropiques, pour accuser une variation dans la quantité annuelle de pluie; mais les observations de Marmato établissent que la masse d'eau courante a diminué, bien que la quantité de pluie ait été plus forte la deuxième année.

La régularité dans l'alternance des saisons sèches et pluvieuses, est la plus grande possible, dans les contrées qui possèdent un territoire extrêmement varié. Ainsi, un pays qui offre à la fois des forêts et des rivières, des montagnes et de grandes plaines, des lacs, des plateaux étendus, présente en effet des saisons périodiques parfaitement tranchées (1).

Il n'en n'est plus de même si le territoire est plus uniforme, s'il devient en quelque sorte spécial. L'époque du retour des pluies sera beaucoup moins régulière, si les terrains découverts, arides, dominent; si des cultures d'une grande extension remplacent en partie les forêts; si les rivières sont moins communes, les lacs plus rares (2). Les pluies seront alors moins abondantes, et dans un semblable pays, on éprouvera, de temps à autre des sécheresses d'une longue durée.

Si, au contraire, des forêts épaisses recouvrent en presque totalité le territoire, si les rivières sont multipliées, les cultures limitées, l'irrégularité dans les saisons aura encore lieu, mais alors dans un sens différent. Les pluies domineront, et dans certaines années elles deviendront pour ainsi dire continuelles (3).

Le continent américain nous offre, sur un développement immense, deux régions placées sous les mêmes conditions de température, et dans lesquelles on rencontre

---

(1) Venezuela, les Llanos, plateaux de la Nouvelle-Grenade, de Quito, plaines de la Magdalena, province d'Antioquia, provinces de Guagaquail, de Cartagena.

(2) Provinces de Socotro, de Sogamoso, de Cumana, de Coro, de Cuenca (vers Piura).

(3) Choco, forêts de l'Orénoque.

successivement les circonstances les plus favorables à la formation de la pluie et celles qui lui sont entièrement opposées.

A partir de Panama, et en se dirigeant vers le Sud, on trouve la baie de Cupica, les provinces de San Buenaventura, du Choco et d'Esmeraldas; dans ce pays couvert de forêts épaisses et sillonnées par une multitude de rivières, les pluies sont presque continuelles. Dans l'intérieur du Choco, il ne se passe pas un jour sans pleuvoir. Au delà de Tumbez, vers Payta, commence un ordre de choses entièrement différent : les forêts ont disparu; le sol est sablonneux, la culture à peu près nulle. Ici, la pluie est pour ainsi dire inconnue; lorsque je me trouvais à Payta, il y avait, au dire des habitans, dix-sept ans qu'il n'avait plu.

Ce manque de pluie est commun dans tout le pays qui avoisine le désert de Sechura et s'étend jusqu'à Lima : dans ces contrées, les pluies y sont aussi rares que les arbres.

Ainsi, dans le Choco, dont le sol est couvert de forêts, il y pleut toujours; sur la côte du Pérou, dont le terrain est sablonneux, dénué d'arbres, privé de verdure, il n'y pleut jamais : et cela, comme je l'ai dit, sous un climat qui jouit de la même température, et dont le relief et la distance aux montagnes sont à peu près les mêmes.

Piura n'est pas plus éloigné des andes de l'Assuay que ne le sont les plaines humides du Choco, de la cordilière occidentale.

Les faits que j'ai exposés dans ce Mémoire semblent établir :

1° Que les grands défrichemens diminuent la quantité des eaux vives qui coulent à la surface du pays;

2° Qu'il est impossible de dire si cette diminution

est due à une moindre quantité annuelle de pluie, à une plus grande évaporation des eaux pluviales, ou à ces deux effets combinés ;

3° Que la quantité d'eaux vives ne paraît pas avoir varié dans les contrées qui n'ont subi aucuns changemes dus à la culture;

4° Qu'indépendamment de la conservation des eaux vives, les forêts ménagent et régularisent leur écoulement;

5° Que la culture établie dans un pays aride et non couvert de forêts dissipe une partie des eaux courantes;

6° Que par des déboisemens purement locaux, des sources peuvent disparaître, sans qu'on soit en droit de conclure que la quantité annuelle de pluie ait diminué;

7° Qu'en se fondant sur des faits météorologiques recueillis dans les régions équinoxiales, on doit présumer que les grands défrichemens diminuent la quantité annuelle de pluies qui tombe sur une contrée.

Mémoire sur la Composition des Bitumes;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les bitumes, si abondamment répandus à la surface du globe, et dont les usages semblent s'étendre chaque jour, ont été peu examinés. En effet, si on excepte les résultats des travaux de M. de Saussure sur le naphte d'Amiano, on est encore dans une ignorance à peu près complète sur la nature intime des substances bitumineuses.

C'est à l'insuffisance des données fournies par la chimie, qu'il faut attribuer la confusion dans laquelle sont tombés les minéralogistes qui ont essayé de classer les bitumes. On peut, en raison de leur composition définie, assigner une place dans le système au naphte, à l'idrialine, au mellite; mais lorsqu'on arrive aux bitumes glutineux, l'embarras commence; on voit une substance ordinairement liquide comme le pétrole, devenir visqueuse et présenter successivement tous les degrés de consistance, jusqu'à l'asphalte qui est solide et cassant. On a toujours admis, à cause de leur grande combustibilité, que les bitumes sont essentiellement composés de carbone et d'hydrogène, et l'eau que donnent quelques unes de leurs variétés, à la distillation sèche, a fait présumer qu'ils ne sont pas toujours exempts d'oxigène.

Mon attention a d'abord été dirigée sur le bitume des mines de Bechelbronn, dans le département du Bas-Rhin. Dans cette localité, on exploite des couches de sable bitumineux qui font partie d'un terrain tertiaire très étendu. C'est toujours au milieu des dépots d'une époque récente, qu'on rencontre les gisemens importans de bitumes. On les observe encore dans les tufs basaltiques et trachytiques, comme à Pont-du-Château en Auvergne. C'est dans une condition géologique équivalente que j'ai rencontré les immenses amas de goudron minéral de Mendez, sur les bords du Rio-Grande de la Magdalena.

Lorsque le bitume se trouve à l'état coulant, il suffit de le débarrasser des pierres ou des impuretés avec lesquelles il est mêlé. C'est ainsi qu'on recueille, sans aucun travail, le goudron minéral à Payta sur la côte du

Pérou. Mais quand le bitume est intimement mélangé avec du sable, comme c'est le cas dans le département du Bas-Rhin, et à Seyssel sur les bords du Rhône, on l'extrait en faisant bouillir le minerai avec de l'eau. Le bitume vient nager à la surface de l'eau bouillante, et on l'enlève à l'aide d'écumoirs. Les premières écumes contenant encore du sable, elles sont soumises à une nouvelle ébullition. Les secondes écumes, après avoir été déposées dans des cuves en bois, afin de les laisser *égoutter*, sont portées dans une grande chaudière, où elles sont chauffées jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée. Pendant le refroidissement, le sable fin qui adhérait encore aux écumes se dépose. Le bitume ainsi purifié est livré au commerce.

Les bitumes glutineux présentent des différences notables dans leur consistance, selon les localités. Ceux de Lobsann (Bas-Rhin), de Seyssel (Ain), sont tenaces à la température ordinaire; dans un temps froid, ils deviennent solides. Ces bitumes sont propres au goudronnage, mais leur emploi spécial réside dans la fabrication du mastic bitumineux. Les gisemens de Payta, ceux de la Magdalena et de l'île de la Trinité, fournissent des bitumes qui peuvent se rapporter à la même variété.

On ne connaît aucun gisement important d'asphalte en Europe. L'asphalte que l'on voit dans les collections provient de la mer Morte, ou lac Asphaltite. Les usages de ce minéral sont excessivement bornés. Je puis signaler une mine très abondante d'asphalte : c'est celle de Coxitambo près Cuenca, au Pérou. M. de Humboldt, qui, le premier, a décrit cette localité, admet que l'asphalte se trouve placé dans la partie supérieure du grès rouge.

Je terminerai cet aperçu rapide sur le gisement des bitumes, en rappelant que le naphte et le pétrole coulant se rencontrent en abondance dans les terrains sablonneux de l'Asie, terrains qui probablement appartiennent à une formation nouvelle. Le seul fait qui, à ma connaissance, indique que les bitumes peuvent quelquefois se trouver dans des roches d'une époque ancienne, est celui observé par M. de Humboldt, dans l'Amérique méridionale : ce célèbre voyageur a vu du pétrole sourdre d'un micaschiste, baigné par la mer, à la Punta de Araya, dans le golfe de Cariaco.

Le bitume de Bechelbronn, qui fait le sujet principal de ce travail, est visqueux, d'un brun très foncé. Ses usages lui ont fait donner le nom de graisse minérale, *stein oel*, graisse de Strasbourg. En effet cette matière est substituée avec avantage aux graisses d'origine organique, pour atténuer le frottement dans les machines ; et elle est employée avec succès pour graisser les essieux des voitures.

L'alcool à 40° agit sur le bitume, surtout à l'aide de la chaleur ; il prend une teinte jaune ; après avoir été traité par l'alcool, le bitume devient beaucoup plus consistant. L'éther sulfurique dissout très aisément le bitume ; ce dissolvant permet de lui enlever les impuretés qui ont échapé au raffinage.

Soumis dans une cornue à une température de 100°, le bitume de Bechelbronn ne donne aucun produit. Il est dès lors évident qu'il ne renferme pas de naphte. C'est, au reste, ce qu'on aurait pu admettre *à priori*, en réfléchissant sur le traitement que subit le sable bitumineux. J'ai dû par conséquent rechercher si le sable

contenait du naphte avant son traitement; un quintal de sable immédiatement après son extraction de la mine a été distillé avec de l'eau ; on n'a obtenu aucune trace de naphte.

En élevant, au moyen d'un bain d'huile, la température à 230°, on vit passer des gouttes d'un liquide huileux. A cette température, la distillation se fait avec une lenteur extrême ; mais comme on avait en vue d'extraire les principes volatils que le bitume pouvait contenir, sans mélange de produits pyrogénés, on s'en tint à ce degré de chaleur; aussi, pour obtenir une dizaine de grammes de la matière huileuse, on fut obligé de prolonger la distillation pendant plusieurs jours.

Cette matière huileuse, volatile, constitue le principe liquide des bitumes glutineux, et comme elle forme la partie essentielle du pétrole, je la nomme pétrolène. Pour me procurer une quantité suffisante de pétrolène, j'ai distillé avec de l'eau du bitume de Bechelbronn. Dans un alambic dans lequel pouvaient entrer deux hectolitres d'eau, on a mis 12 à 15 livres de bitume. Au bas du serpentin était placé un récipient florentin. L'huile que l'on recueille par ce moyen est très fluide; mais elle est très sensiblement colorée en brun. Cela provient des parties de bitume, qui sont projetées dans le serpentin, par l'ébullition de l'eau. On rectifie cette huile en la distillant dans une cornue après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium. Par cette seconde distillation, on obtient le pétrolène à l'état de pureté.

Le pétrolène est d'un jaune pâle; sa saveur est peu marquée; son odeur rappelle celle du bitume. A la température de 21° la densité est de 0,891. Un froid de 12°

ne lui fait pas perdre sa fluidité; il tache le papier à la manière des huiles essentielles; il brûle en répandant une fumée épaisse.

Le pétrolène bout à 280° du thermomètre à mercure; l'alcool le dissout en petite quantité; il est beaucoup plus soluble dans l'éther.

Les analyses suivantes établissent que le pétrolène est un carbure d'hydrogène.

			Acide carbonique.	Eau.
I.	0,262	ont donné	0,837	0,303
II.	0,282	»	0,896	0,311
III.	0,290	»	0,929	0,310
IV.	0,289	»	0,922	0,310

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	0,883	0,880	0,885	0,884
Hydrogène..	0,121	0,122	0,119	0,119
	1,004	1,002	1,004	1003

Ainsi le pétrolène est isomérique avec l'huile essentielle de citron, l'essence de térébenthine et l'huile de copahu. Comme je n'ai pas réussi à combiner le pétrolène aux acides sulfurique et chlorohydrique, j'ai pris, pour arriver à la connaissance de son poids atomique, la densité de sa vapeur par le procédé de M. Dumas (1).

La vapeur de pétrolène pèse 9,415.

---

(1) Poids du ballon plein d'air 78gr,143 Bar. 745mm,5 Th. 21°,2
plein de vapeur 79 ,280
Capacité du ballon à 21°,2 297 c. cub.
Air resté dans le ballon. . 20 c. cub. Press. 728mm Th. 21°,2
Température de la vapeur 310° du thermomètre à mercure.

20 vol. de vapeur de carbone..	=	8,432
16 vol. d'hydrogène	=	1,101
		9,533

multipliant par 4 pour avoir le poids atomique :

80 at. carbone....	=	3060,8
64 at. hydrogène..	=	400,0
		3460,8

après M. Dumas, la densité de la vapeur de l'essence térébenthine est de 4,765. C'est précisément la moitié densité de la vapeur du pétrolène. Le pétrolène, me les huiles qui sont isomériques avec lui, con- :

Carbone............	0,885
Hydrogène..........	0,118

près le traitement alcoolique, le bitume de Bechelin devient très consistant; l'alcool se charge de pétrolène qu'il est facile d'obtenir, en soumettant la teinture alcoolique à la distillation. Par l'action de l'alcool, impossible d'enlever au bitume tout le pétrolène ; à mesure que le bitume perd sa fluidité, l'action dissolvante de l'alcool diminue. La distillation du bitume à chaleur constante et suffisamment élevée, ne donne un résultat plus satisfaisant. Après différens essais, moyen que j'ai employé pour débarrasser le bitume de son principe volatil, consiste à l'exposer à une température de 250° environ, dans une étuve à huile de Gay-Lussac, jusqu'à ce que son poids ne diminue

plus. Cette méthode est fort longue; il faut chauffer pendant 45 à 50 heures, lors même que l'on opère sur 2 grammes de matière (1).

Le principe solide du bitume que l'on obtient par cette méthode est noir, très brillant; sa cassure est conchoïde; il pèse plus que l'eau. Vers 300° il devient mou et élastique. Il entre en décomposition avant de se fondre. Il brûle à la manière des résines, en laissant un coke très abondant. Lorsque le principe fixe a été extrait d'un bitume préalablement purifié par l'éther, il ne laisse pas de résidu après sa combustion. Comme ce corps possède tous les caractères de l'asphalte, qu'il forme d'ailleurs la partie essentielle de ce minéral, je le nomme asphaltène:

0,299 d'asphaltène brûlés par l'oxide de cuivre ont donné:

Acide carbonique, 0,814 eau, 0,268

Carbone........	0,750
Hydrogène......	0,099
Oxigène........	0,148

Composition représentée par la formule:

$$C^{40} H^{32} O^{3}, \text{ ou par } C^{80} H^{64} O^{6},$$

ce qui semble indiquer que l'asphaltène est le résultat de l'oxidation du pétrolène.

L'asphaltène est insoluble dans l'alcool: l'éther, les hui-

(1) Par cette méthode, il est impossible de doser les deux principes du bitume; à cette température une partie du pétrolène s'oxide et passe à l'état solide ou d'asphaltène.

les grasses et l'essence de térébenthine le dissolvent. Il en est de même du pétrolène.

Le bitume de Bechelbronn peut être considéré comme un mélange de pétrolène et d'asphaltène, c'est du moins ce qui se déduit de son analyse.

Le bitume analysé avait été purifié par l'éther.

			Acide carbonique.	Eau.
I.	0,357	ont donné	1,125	0,360
II.	0,385	»	1,211	0,400

	I.	II.
Carbone........	0,871	0,870
Hydrogène......	0,113	0,112
Oxigène........	0,016	0,018

Cette composition semble établir que le bitume de Bechelbronn contient :

Pétrolène.......	0,854
Asphaltène......	0,146

Dans cette supposition on aurait :

Carbone........	0,868
Hydrogène......	0,112
Oxigène........	0,020

Quoique je n'aie pas analysé le bitume de Lobsann, j'ai cependant constaté qu'il contient les deux principes que j'ai trouvés dans celui de Bechelbronn.

En résumé, on voit que les bitumes glutineux peuvent être considérés comme des mélanges, probablement en toute proportion, de deux principes qui ont chacun une composition définie. L'un de ces principes (l'asphaltène) solide et fixe, approche par sa nature de l'asphalte.

L'autre (le pétrolène), liquide, huileux et volatil, ressemble par quelques unes de ses propriétés à certaines variétés de pétrole. On conçoit dès lors pourquoi la consistance des bitumes varie, pour ainsi dire, à l'infini; il suffit que tel ou tel des deux principes domine dans le mélange pour lui donner tel ou tel degré de fluidité.

On peut toujours ramener un bitume mou à une variété plus épaisse, en volatilisant par la chaleur une partie du principe liquide. C'est ainsi que les Indiens de Payta, rendent propres au calfatage de leurs embarcations, un bitume naturellement trop fluide pour cet usage.

L'analogie qui existe entre l'asphaltène et l'asphalte des minéralogistes m'a conduit à rechercher si cette analogie se soutenait jusque dans la composition. J'ai en conséquence soumis à l'analyse l'asphalte de Coxitambo, que certainement on peut prendre pour type de l'espèce.

L'asphalte de de Coxitambo, a la cassure largement conchoïde; il possède un grand éclat, on le prendrait, à sa couleur noire et à son brillant, pour de l'obsidienne. Sa densité est de 1°,68. L'asphalte de Coxitambo se dissout très difficilement dans le pétrolène et les huiles grasses. A cette différence près, qui paraît provenir de la grande cohésion de l'asphalte naturel, les caractères des deux substances sont identiques.

L'asphalte de Coxitambo a été réduit en poudre au moyen de la lime. Dans deux expériences, j'ai trouvé que ce combustible laisse 0,016 de cendres légèrement ferrugineuses.

0,307 d'asphalte (déduction faite des cendres) ont donné à l'analyse :

Acide carbonique, 0,819 eau, 0,261

Carbone........	0,750
Hydrogène......	0,095
Oxigène........	0,155

Cette composition s'approche beaucoup, comme on voit, de celle de l'asphaltène extrait du bitume de Bechelbronn.

Sur la Composition de l'Acide Camphorique et sur le Produit de son Ethérification (acide camphovinique, éther camphorique, acide camphorique anhydre);

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences

PAR M. J. MALAGUTI,

Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

La coïncidence entre les résultats obtenus par M. Auguste Laurent, communiqués à l'Académie des Sciences, le 26 décembre 1836, et ceux obtenus par moi sur l'acide camphorique, et communiqués à la Société philomathique de Paris, le 17 décembre 1836, paraît d'abord rendre inutile que j'entretienne encore aujourd'hui l'Académie sur le même sujet.

Mais le point de vue scientifique, qui a servi de guide à M. Laurent, et les moyens que ce chimiste a employés pour arriver à son but, étant différens de ceux que j'ai

choisis moi-même, de plus, ayant de mon côté de nouveaux faits, je ne crois pas dépourvu de tout intérêt ce travail qui prouve toujours qu'on peut atteindre la vérité par des chemins opposés.

PREMIÈRE PARTIE.

La découverte de la camphrone, faite par M. Ed. Frémy, m'ayant fait penser que le radical du camphre n'était pas du camphène (C^{40} H^{32}), mais très probablement un radical composé de C^{40} H^{28}, je doutai que la formule de l'acide camphorique (C^{20} H^{15} O^{5}) fût exacte, et je crus que cet acide méritait d'être encore étudié.

Les travaux de Bouillon-Lagrange, de Brandes et de Liebig sur l'acide camphorique ont fait croire qu'il n'est pas facile d'avoir de l'acide camphorique bien pur : ce qui m'a décidé à choisir l'éthérification de cet acide, comme un moyen probable d'avoir une combinaison d'acide camphorique débarrassé de tout mélange.

Telles sont les réflexions qui m'ont décidé à entreprendre ce travail par les moyens que je vais décrire.

J'ai éthérifié l'acide camphorique cristallisé en faisant bouillir dans une cornue un mélange de 10 parties d'acide camphorique, 20 d'alcool anhydre, 5 d'acide sulfurique ; lorsque la moitié de la masse a été distillée, j'ai cohobé une fois, et après, j'ai versé de l'eau sur le résidu qui se trouvait dans la cornue. Il s'est formé un dépôt huileux, qui au bout de quelques minutes a pris la consistance d'un sirop dense ; j'ai lavé grand nombre de fois ; et comme les eaux de lavage avaient toujours une réaction acide, j'ai ajouté un peu de potasse qui a fait disparaître la plus grande

partie du dépôt. Ne m'expliquant pas cette disparition, j'ai ajouté encore de la potasse pour m'assurer si ce qui restait était aussi soluble par cette base. En effet, tout s'est dissous; par l'acide hydrochlorique, j'ai mis en liberté la matière sirupeuse que j'ai lavée rapidement, dissoute dans l'alcool, et concentrée dans le vide de la machine pneumatique, où elle est restée pendant quinze jours.

Comme je m'étais assuré que cette matière ne donnait d'indices d'altération qu'à une température assez élevée, j'ai jugé convenable, avant de l'analyser, de l'échauffer à + 130° pendant une demi-heure, afin de séparer les dernières traces d'humidité, que le vide n'avait pas enlevées.

L'analyse a été faite par l'oxide de cuivre, et avec l'appareil de Liebig.

Matière, 333.					Calcul.
I. Acide carbon.	763	=	carbone	63,40	
Eau	266		hydrog.	8,86	
			oxigène	27,74	
				100,00	
Matière, 501.				= $C^6 H^5 O$ =	carbone 63,60
					hydrog. 8,63
II. Acide carbon.	1150	=	carbone	63,47	oxigène 27,73
Eau	400		hydrog.	8,86	100,00
			oxigène	27,67	
				100,00	

En partant de la formule reçue de l'acide camphorique ($C^{20} H^{15} O^5$), on ne saurait tirer aucune conséquence de cette analyse : c'était donc dans l'étude des réactions que je comptais trouver quelque éclaircissement. Une certaine quantité de matière sirupeuse, placée dans une cornue de verre, fut chauffée avec une lampe à l'alcool; elle devint d'abord très fluide, noircit, dégagea de

l'alcool et des gaz carburés, distilla et laissa un petit résidu charbonneux. La matière distillée avait la consistance du beurre d'antimoine et l'aspect cristallin. Je traitai la partie distillée par de l'alcool bouillant. Par le refroidissement, j'obtins des cristaux prismatiques d'une longueur remarquable, que je purifiai par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Les eaux-mères alcooliques condensées laissèrent déposer de nouveaux cristaux, et en y versant de l'eau, elles donnèrent un dépôt huileux et fluide qui, après quelque temps, devint un peu plus épais. Je fis bouillir cette espèce d'huile avec un peu de potasse : de cette manière, elle devint très fluide, très mobile; et après avoir été séparée de l'eau et desséchée dans le vide, elle avait plusieurs caractères des éthers composés.

L'action de la chaleur sur la substance sirupeuse, déjà analysée, avait donc donné deux produits, l'un solide et parfaitement cristallisé, l'autre liquide et doué de caractères particuliers; en voici l'analyse : 0,323 gram. cristaux pulvérisés, et desséchés dans un courant d'air sec à + 100°, ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,770, eau 0,230; ou bien carbone 66,24, hydrogène 7,90, oxigène 25,86 : rapport qui, calculé en atomes, donne $C^{20}\ H^{14}\ O^{3}$.

0,319 gram. matière huileuse ont donné, acide carbonique 0,750, eau 0,271, ou bien, carbone 65,88, hydrogène 9,43, oxigène 24, 69 : ce qui donne le rapport atomique suivant $C^{7}\ H^{6}\ O$.

De toutes ces analyses, il n'y a que celle de la matière cristallisée qui présente un rapport tant soit peu rapproché de la formule de l'acide camphorique ordinaire. Mais

comme le principe de mon travail est le peu de confiance que j'avais dans la formule adoptée pour l'acide camphorique, je me suis permis de supposer que $C^{20} H^{14} O^{3}$ est le véritable acide camphorique, et par cette hypothèse, j'ai cherché à interpréter les autres analyses.

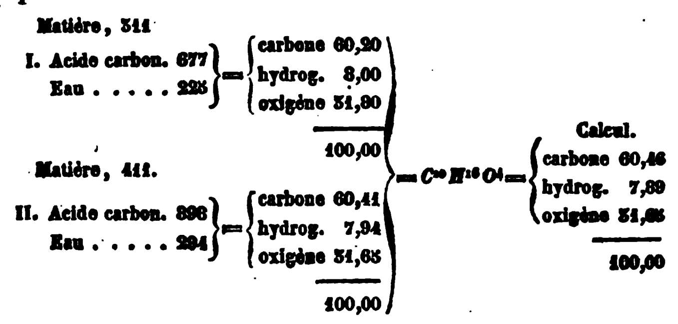
Ainsi, j'ai vu que le rapport atomique ($C^{6} H^{5} O$) du produit immédiat de l'éthérification de l'acide camphorique ordinaire, pouvait devenir $C^{48} H^{40} O^{8} = 2\, C^{20} H^{14} O^{3} + C^{8} H^{10} O + H^{2} O$, c'est-à-dire un acide vinique libre, ou acide camphovinique, composé de deux atomes d'acide camphorique ($C^{20} H^{14} O^{3}$), un atome d'éther ($C^{8} H^{10} O$), et un atome d'eau ($H^{2} O$).

J'ai vu également que le rapport ($C^{7} H^{6} O$), donné par l'analyse de la matière huileuse, provenant de la décomposition ignée du supposé acide camphovinique, pouvait aussi devenir $C^{28} H^{24} O^{4} = C^{20} H^{14} O^{3} + C^{8} H^{10} O$, c'est-à-dire un atome d'acide camphorique ($C^{20} H^{14} O^{3}$), et un atome d'éther ($C^{8} H^{10} O$).

De là, la conclusion que la matière visqueuse, obtenue immédiatement par l'éthérification de l'acide camphorique ordinaire, est un acide vinique qui, par l'action de la chaleur, se décompose en éther camphorique, et en acide camphorique dont la dissemblance frappante avec l'acide camphorique ordinaire, tient à une cause qui ne peut être indiquée que par l'analyse de cet acide par autant que possible.

L'acide camphorique ordinaire, que j'ai soumis à l'analyse, avait été préparé en faisant bouillir du camphre avec de l'acide nitrique, tant qu'il y eut dégagement d'acide nitreux. Le produit de cette action avait cristallisé quatre fois dans l'eau distillée; sa dissolution, soumise à

l'ébullition, ne dégageait pas la moindre odeur de camphre.



Matière, 311				Calcul.
I. Acide carbon. 677 Eau 223	=	carbone 60,20 hydrog. 8,00 oxigène 31,80 100,00	= $C^{20} H^{16} O^4$ =	carbone 60,46 hydrog. 7,89 oxigène 31,65 100,00
Matière, 411.				
II. Acide carbon. 896 Eau 294	=	carbone 60,41 hydrog. 7,94 oxigène 31,65 100,00		

Cette analyse prouve que l'acide camphorique ordinaire contient les élémens d'un atome d'eau de plus que la matière cristallisée, que j'avais supposée être du véritable acide camphorique, et qui, maintenant, d'après tous les faits, doit être considérée, comme de l'acide camphorique anhydre.

En abandonnant l'ordre imposé par la marche des expériences, pour adopter celui indiqué par le résultat collectif, on aura

Acide camphoriq. ordin. $C^{20} H^{14} O^3 + H^2 O$
Acide camphoriq. anhyd. $C^{20} H^{14} O^3 + \ldots\ldots$
Acide camphoviniq. libre $2 C^{20} H^{14} O^3 + C^8 H^{10} O + H^2 O$
Éther camphorique. . . . $C^{20} H^{14} O^3 + C^8 H^{10} O$

Les quatre corps, dont j'ai déterminé la formule par le seul fait de l'analyse élémentaire, exigent d'être étudiés d'une autre manière, afin de constater si ces formules sont rationnelles ; je les étudierai principalement dans le but de confirmer le point principal de ce travail, qui est de déterminer rigoureusement la composition et la formule de l'acide camphorique.

DEUXIÈME PARTIE.

Acide camphorique hydraté.

Je ne décrirai pas les caractères physiques et chimiques de l'acide camphorique hydraté ; car ils ont été déjà étudiés et décrits avec beaucoup de soin : ce n'est que la formule atomique de cet acide que je veux prouver d'une manière exacte.

L'analyse de l'éther camphorique suffirait, à mon avis, pour déterminer cette formule ; et on a déjà vu de quelle manière elle peut être représentée. On verra maintenant si d'autres sels tels que le camphorate d'ammoniaque, et le camphorate de cuivre, confirmeront le résultat de l'analyse de l'éther camphorique. Je n'ai pas préféré l'examen du camphorate d'argent : car ce sel étant un peu soluble, on ne sait pas quand on doit arrêter les lavages et, en attendant, la plus grande partie du sel est enlevée.

Comme je suis parvenu, en d'autres occasions, à préparer des sels ammoniacaux neutres, en projetant des cristaux de bicarbonate d'ammoniaque dans la dissolution bouillante d'un acide donné, j'ai essayé d'obtenir par le même procédé le camphorate neutre d'ammoniaque ; mais je n'ai obtenu qu'un sel sesquiacide, avec six atomes d'eau, dont quatre et demi sont enlevés par un courant d'air sec à $+ 100^{\circ}$. Ce sel est en petits prismes très blancs à réaction acide, ayant un goût faiblement aigrelet, fusibles à quelques degrés au-delà de $+ 100^{\circ}$, et facilement solubles dans l'eau froide. La dis-

solution est précipitée par le nitrate d'argent, l'acétate neutre de plomb et le sulfate de cuivre.

1,200 gramm. de sel desséché à l'air, se sont réduits à 0,971, gramm., après avoir été exposés à un courant d'air sec à + 100° : ce qui représente une perte de 19 pour 0/0.

0,481 gramm. camphorate, desséché à + 100°, ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,932 ; eau 0,389.

0,821 gramm. même camphorate, desséché à + 100°, ont donné 58 c.c. azote, qui, toute correction faite, sont restés 0, 56,067 c.c. = 0,0698 azote, d'où on tire

			Calculé.	Trouvé.
C^{30}......	1146,56	= Carbone.....	54,31	53,57
H^{30}......	187,19	= Hydrogène...	8,86	8,97
Az^{2}......	177,03	= Azote.......	8,38	8,51
O^{6}.......	600,00	= Oxigène.....	28,45	28,95
	2110,79		100,00	100,00

$$Az^2 H^6 + 1\tfrac{1}{2} C^{20} H^{14} O^3 + 1\tfrac{1}{2} H^2 O ;$$

ou en calculant la perte de 19 parties d'eau sur 100 de sel,

$$Az^2 H^6 + 1\tfrac{1}{2} C^{20} H^{14} O^3 + 6 H^2 O.$$

J'ai pu préparer du camphorate d'ammoniaque neutre par le procédé suivant : J'ai exposé 0,561 gramm. acide camphorique hydraté à un courant de gaz ammoniaque sec ; la masse s'est d'abord échauffée, et au bout de deux heures, elle pesait 0,677. J'ai exposé l'appareil contenant le camphorate d'ammoniaque à + 100°, et je l'ai fait balayer par un courant d'air sec, dans le but d'enlever le

gaz ammoniaque qui n'était pas combiné. En effet, le sel est resté d'une manière invariable 0,657, ou bien

		Trouvé.	Calculé.		
Acide hydraté.	0,561	100,00	1 at.	100,00	1264,20
Ammoniaque.	0,096	17,10	1 at.	16,97	214,47

Ce sel, qui représente le camphorate neutre d'ammoniaque ($H^6 Az^2 + C^{20} H^{14} O^3 + H^2 O$) est très soluble dans l'eau; la dissolution à une réaction faiblement acide, il est sans saveur ni odeur. Les sels à base d'argent, plomb et cuivre le décomposent en donnant un précipité de camphorate métallique.

Le camphorate de cuivre qui est résulté, en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre dans la dissolution de camphorate neutre d'ammoniaque, après avoir été desséché à + 100°, a laissé par la combustion un résidu de 0,181 sur 0,603 de matière ; ce qui correspond à

	Trouvé.	Calculé.		
Acide anhydre	100,00	1 at.	100,00	1151,72
Bioxide de cuivre. .	42,89	1 at.	43,03	495,69

La quantité d'ammoniaque absorbée par l'acide camphorique hydraté, le poids du résidu trouvé après la combustion du camphorate de cuivre, sont tellement d'accord avec l'analyse de l'éther, qu'il me semble que la formule atomique de l'acide camphorique hydraté est arrêtée d'une manière incontestable.

$$\left.\begin{array}{lr} C^{20} \ldots\ldots & 764,37 \\ H^{16} \ldots\ldots & 99,83 \\ O^{4} \ldots\ldots & 400,00 \end{array}\right\} = C^{20} H^{14} O^3 + H^2 O$$

$$1264,20$$

Cette formule, calculée en centièmes, donne

		Moyenne trouvée.
Carbone......	60,46	60,30
Hydrogène....	7,89	7,97
Oxigène......	31,65	31,73
	100,00	100,00

Acide camphorique anhydre.

On obtient l'acide camphorique en distillant l'acide camphovinique ; il est en beaux prismes, sans réaction acide, n'ayant aucun goût au premier abord ; mais irritant la gorge d'une manière sensible, après quelque temps. Il est très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau bouillante ; il s'en précipite sous forme de petits cristaux anhydres. L'alcool froid en dissout plus que l'eau ; l'alcool bouillant le dissout en quantité notable et le laisse précipiter, par le refroidissement, en cristaux d'une longueur considérable. L'éther froid le dissout encore plus que l'alcool et l'eau ; à + 130° il commence à se sublimer en belles aiguilles blanches ; à +217°, il fond en un liquide incolore, entre en ébullition au dessus de + 270° et distille sans laisser de résidu. La densité des cristaux de l'acide camphorique anhydre est 1,194 à + 20°, 5 centig. Broyé dans un mortier d'agathe ou de verre, ou de porcelaine, il s'électrise à la manière des résines ; bouilli pendant deux heures, avec de l'eau distillée, il ne s'hydrate pas. La dissolution d'acide camphorique anhydre ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, tandis que l'acide camphorique

hydraté précipite abondamment. Par l'action combinée d'un acide puissant et de l'alcool, il subit l'éthérification acide comme l'acide hydraté. Exposé à un courant de gaz ammoniaque sec, il ne présente aucune réaction, et il n'y a pas d'absorption. Si on chauffe jusqu'au point d'ébullition de l'acide, on voit distiller un liquide légèrement jaunâtre qui se fige en une masse transparente soluble facilement dans l'eau et encore plus dans l'alcool ; mais comme cette matière ne dégage pas d'ammoniaque par l'ébullition prolongée avec la potasse, j'ai renoncé à y chercher un amide, et je ne l'ai pas étudiée davantage. Une fois que l'acide camphorique anhydre est entré en combinaison avec les bases, il ne peut en être séparé qu'à l'état hydraté (1); mais toutefois, les sels qu'il forme en se combinant aux bases, ne sont pas toujours identiques avec les sels formés par l'acide hydraté. Le camphorate de potasse (pour donner un exemple), préparé avec l'acide anhydre, a tous les caractères chimiques des camphorates ordinaires solubles ; mais il cristallise en larges paillettes nacrées, tandis que le camphorate de potasse, préparé avec l'acide hydraté, cristallise en petites aiguilles déliées, réunies en groupes. Mais c'est le sel à base d'ammoniaque qui offre des caractères particuliers assez saillans pour faire admettre que l'acide camphorique anhydre, en se combinant à certaines bases, se constitue dans un état particulier qui le distingue de l'acide

(1) Les sels que j'ai essayés sont les camphorates de potasse, de cuivre, d'argent et de plomb, préparés avec l'acide anhydre ; mais je ne puis pas affirmer que cela soit général pour tous les autres sels, car celui à base d'ammoniaque présente une exception.

camphorique hydraté, également combiné aux bases.

J'ai fait voir plus haut que le sel qu'on obtient, en projetant du bicarbonate d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide camphorique hydraté est un sel sesquiacide avec 6 atomes d'eau, et qui décompose les dissolutions d'argent, de cuivre et de plomb. Or, le sel qu'on obtient par le même procédé avec de l'acide camphorique anhydre, est un sel neutre avec un seul atome d'eau (comme il est prouvé par l'analyse que je décrirai plus tard), qui n'a pas la propriété de décomposer les sels d'argent, de cuivre et de plomb. La dissolution de ce sel devient sirupeuse par une lente évaporation, et finit, au bout de quelques jours, par se prendre en une masse blanche cristalline : ce sel a un goût légèrement acide, amer, très fugace, et fond à + 100 degrés. On peut obtenir le même sel, en se servant d'ammoniaque caustique au lieu de bicarbonate. Si on le décompose par un acide on n'obtient pas d'acide camphorique hydraté pulvérulent, ou en cristaux microscopiques, comme cela arrive pour les autres sels préparés avec l'acide anhydre; mais au contraire on obtient une matière gluante, dense, qui durcit au bout de quelque temps, se dissout facilement dans l'alcool, n'a aucun des caractères de l'acide camphorique hydraté, et qui n'a de commun avec l'acide camphorique anhydre, que la propriété de ne pas précipiter par l'acétate de plomb : c'est peut-être un camphorate acide d'ammoniaque.

On peut s'expliquer pourquoi la dissolution d'acide camphorique anhydre n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, contrairement à l'acide hydraté, qui est précipité très abondamment par ce réactif. En effet, si on admet

que l'eau de l'acide hydraté joue le rôle de base vis-à-vis de l'acétate de plomb, et que la décomposition de ce sel, déterminée par la dissolution de l'acide hydraté, n'est que le résultat d'une double décomposition, on voit facilement pourquoi l'acide anhydre ne peut à son tour décomposer l'acétate de plomb. Mais cette explication, tout admissible qu'elle puisse être pour l'acide anhydre, ne l'est nullement pour le camphorate d'ammoniaque préparé avec l'acide anhydre : car, dans ce cas, on a toutes les conditions pour une double décomposition, et la décomposition pourtant n'a pas lieu.

0,370 gramm. camphorate ammoniacal préparé avec l'acide anhydre ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre : acide carbonique 0,681 : eau 0,304.

0,461 gramm. ont donné 46,5 centig. azote, qui, toute correction faite, se sont réduits à 44, ce qui donne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone	50,89	= C^{20}	764,37	51,67	= H^6 Az^2 + C^{20} H^{14} [illegible] + H^2 [illegible]
Hydrog.	9,12	— H^{22}	137,27	9,28	
Azote.	12,14	= Az^2	177,05	11,97	
Oxigène	27,85	= O^4	400,00	27,08	
	100,00		1478,67	100,00	

Le camphorate de cuivre, obtenu en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre dans une dissolution de camphorate de potasse, préparé avec l'acide anhydre, après l'avoir desséché à + 100°, a laissé, par la combustion, un résidu correspondant à 30,14 pour 100 de sel.

			Trouvé.		Calculé.
Matière 0,481	= acide 0,336	=	1148,67	= 1 at. =	1151,76
Résidu 0,145	= base 0,145	=	495,69	= 1 at. =	495,69

Ces expériences prouvent l'identité du poids atomique de l'acide camphorique anhydre, avec l'acide camphorique hydraté en combinaison avec les bases. Ainsi,

			Calculé.	Trouvé.	
C^{20}	764,37	= carbone	66,36	66,24	
H^{14}	87,35	= hydrog.	7,58	7,90	$= C^{20} H^{14} O^{5}$
O^{5}	300,00	= oxigène	26,06	25,86	
	1151,72		100,00	100,00	

sa capacité de saturation est 8686, c'est-à-dire le tiers de son oxigène.

Acide camphovinique.

L'acide camphovinique est le produit immédiat de l'éthérification de l'acide camphorique, soit hydraté, soit anhydre. A la température ordinaire, il a la consistance de la mélasse, il est transparent, incolore, a une faible odeur particulière, une saveur amère très désagréable et point acide; il est très peu soluble dans l'alcool et l'éther; il entre en ébullition à + 196, mais l'ébullition s'arrête tout de suite, car la matière commence à s'altérer et le point d'ébullition s'élève; sa densité est de 1,095 à la température de + 20,5 ; il est soluble dans les dissolutions alcalines, d'où il est précipité par les acides. Si on fait bouillir quelque temps une dissolution de camphovinate alcalin, il y a décomposition : il se forme du camphorate alcalin, et de l'éther camphorique est mis en liberté. Mis en contact avec du papier de tournesol, il ne le rougit qu'après quelque temps. L'eau, par suite d'un contact très prolongé, ou d'une longue ébullition, décom-

pose l'acide camphovinique en acide camphorique hydraté et en éther camphorique; soumis à la distillation sèche, il donne pour produit de l'acide camphorique anhydre, de l'éther camphorique, de l'eau et une très petite quantité d'alcool et de gaz carburés. Je ne sache pas qu'aucun acide vinique, soumis à la distillation sèche, donne une série de produits qui, par leur composition, prouvent directement la composition du corps d'où ils dérivent.

La dissolution alcoolique d'acide camphovinique précipite abondamment par l'acétate neutre de plomb. L'acide camphovinique se combine aux bases et forme des sels solubles ou insolubles, suivant la nature de la base. Les camphovinates de chaux, baryte, strontiane, magnésie, manganèse sont solubles. Les camphovinates d'alumine, fer, zinc, plomb, cuivre, argent, mercure sont insolubles ou peu solubles. Le camphovinate de cuivre, qu'on obtient par double décomposition, en versant du sulfate de cuivre dans du camphovinate d'ammoniaque est un sel sesquibasique avec 4 atomes d'eau; le camphovinate d'argent, préparé de la même manière, est un sel neutre et anhydre. Comme c'est par l'analyse de ce sel que j'ai pu déterminer le poids atomique de l'acide camphovinique, j'entrerai dans des détails sur le procédé dont je me suis servi pour préparer ce camphovinate.

Le camphovinate d'ammoniaque a été préparé en versant de l'ammoniaque liquide dans une dissolution alcoolique d'acide camphovinique, ayant soin qu'il y ait toujours un excès d'acide. Pour se débarrassser de l'excès d'acide, on a versé de l'eau sur la masse qui a fait précipiter l'acide non combiné sous forme d'huile épaisse.

Le camphovinate d'ammoniaque filtré était limpide, sans odeur d'ammoniaque et avait une réaction alcaline. C'est dans la dissolution du camphovinate d'ammoniaque qu'on a versé goutte à goutte du nitrate d'argent bien neutre, en agitant toujours pour diviser, autant que possible, le camphovinate d'argent qui est gélatineux et en grumeaux comme de l'alumine précipitée d'une dissolution très concentrée. Le camphovinate d'argent desséché à l'air, et ensuite exposé à + 100° ne diminue pas de poids; chauffé dans une capsule, il noircit, fond et répand une fumée d'une odeur très suave.

0,890 gramm. camphovinate d'argent ont laissé par la combustion 0,284 gramm. argent métallique, ou bien 0,306 oxide d'argent, d'où

Acide	584	100,00	2770,77
Base	306	52,39	1451,60

1,150 gramm. camphovinate d'argent ont donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, acide carbonique 0,943, eau 0,307, ce qui correspond à

	Trouvé.			Calculé.
Carbone....	66,00	= C^{48}...	1834,48	66,18
Hydrogène..	8,62	= H^{38}...	237,11	8,55
Oxigène....	25,38	= O^{7}....	700,00	25,27
	100,00		2771,59	100,00

Ainsi, l'atome trouvé est = 2770,77, et l'atome calculé est 2771,59; par conséquent, la formule empyrique de l'acide camphorique est = $C^{48}\ H^{38}\ O^{7}$.

En considérant la manière dont l'acide camphovinique

se comporte, soit par les alcalis, soit par l'eau, soit par la chaleur, la formule empyrique donnée doit être traduite dans la formule rationnelle 2 $C^{20} H^{14} O^{3} + C^{8} H^{10} O$, qui représente l'acide camphovinique sec. Enfin la capacité de saturation de l'acide camphovinique considéré d'après la formule empyrique, est 361, ou le septième de son oxigène.

Ether camphorique.

L'éther camphorique est un des produits de la distillation de l'acide camphorique. On l'obtient en versant de l'eau dans les eaux-mères alcooliques, d'où est précipité l'acide camphovinique. Pour l'avoir pur, il faut le faire bouillir un peu avec de l'eau alcalisée, le dessécher dans le vide, le distiller, le laver avec de l'eau et le dessécher de nouveau dans le vide. L'éther camphorique préparé avec ces précautions est liquide, ayant une consistance huileuse, d'une couleur légèrement ambrée, d'une saveur amère, très désagréable et d'une odeur forte, mais supportable si on le sent en masse; dégoûtante et presque insupportable, si on le verse sur du papier; sa densité à la température de + 16° est de 1,029; il entre en ébullition à + 285 ou 287; à quelques degrés au dessus, il s'altère, brunit et laisse un résidu noir; mais le produit de la distillation est très pur, après qu'on l'a lavé. A la température ordinaire, il ne s'enflamme pas, en en approchant un corps en ignition, mais à une température élevée, il s'enflamme, brûle avec une flamme blanche et tranquille, qui répand une abondante fumée noire incolore et ne laisse aucun résidu; il est soluble dans l'alcool

et l'éther, insoluble dans l'eau et parfaitement neutre : ce n'est que par suite d'une très longue ébullition avec une dissolution concentrée de potasse qu'il se décompose à la manière des éthers, mais très lentement.

L'iode se dissout à froid dans l'éther camphorique, et il se volatilise en partie par une chaleur ménagée, mais une autre partie reste combinée à l'éther, et rien ne peut la séparer sans décomposer l'éther même.

Le brôme, au contraire, tout en se dissolvant dans l'éther camphorique, se laisse complétement chasser par la chaleur, et l'éther reste avec toutes ses propriétés.

Le chlore sec décompose l'éther camphorique, en dégageant de l'acide hydrochlorique et acétique; le résidu qui est neutre et incolore a une consistance visqueuse et n'est pas volatil. Je reviendrai sur cette substance, lorsque je publierai un travail relatif à l'action du chlore sur quelques nouveaux éthers.

Je n'ai rien remarqué par le contact prolongé de l'éther camphorique et du gaz ammoniaque sec.

L'acide sulfurique dissout l'éther camphorique à froid sans le décomposer, et on peut le séparer en versant la dissolution dans l'eau; à chaud, il se décompose sans dégagement d'acide sulfureux et sans production de charbon. Si on verse la dissolution bouillante dans l'eau, on ne voit pas reparaître la moindre quantité d'éther, et il se manifeste une odeur qui rappelle celle de la lavande.

Les acides hydrochlorique et nitrique n'ont aucune action sur l'éther camphorique, ni à chaud ni à froid.

La propriété de s'altérer à quelques degrés au dessus de son point d'ébullition, fait qu'on ne peut pas connaître la densité de la vapeur de l'éther camphorique. La

manière dont il se comporte avec la potasse, et sa composition élémentaire, prouvent qu'il est un véritable éther composé, dont la formule rationnelle est de $C^{20} H^{14} O^{3} + C^{8} H^{10} O$, qui, en centièmes, donne

	Calculé.	Trouvé.
Carbone......	66,06	65,88
Hydrogène....	9,24	9,43
Oxigène......	24,70	24,79
	100,00	100,00

L'ensemble de ces expériences prouve,

1° Que la composition attribuée jusqu'à présent à l'acide camphorique est inexacte, et que sa véritable formule à l'état de combinaison est $C^{20} H^{14} O^{3}$ et non pas $C^{20} H^{15} O^{5}$.

2° Que l'acide camphorique à l'état libre peut conserver la même formule, et alors il est l'acide anhydre, ou bien il peut contenir un atome d'eau de plus, et alors il est l'acide hydraté $C^{20} H^{14} O^{3} + H^{2} O$.

3° Que l'acide camphorique anhydre, dans quelques combinaisons, est doué de caractères particuliers qui permettent de le distinguer de l'acide hydraté également combiné;

4° Que ces deux acides subissent l'éthérification acide par les mêmes moyens qui servent en général à l'éthérification neutre des autres acides organiques;

5° Que l'acide camphovinique, soumis à la distillation, donne de l'acide camphorique anhydre, de l'éther camphorique et de l'eau : produits dont la composition représente directement celle de l'acide d'où ils dérivent, ce

qui est sans exemple, jusqu'à présent, dans la décomposition ignée de tous les acides viniques connus.

Errata pour le Mémoire de M. Malaguti sur la Cire fossile, t. LXIII, p. 391, lig. 26 et 27, *lisez* négativement *au lieu de* positivement; p. 402, lig. 10 et 11, *lisez* parafféine *au lieu de* paraffine.

Sur la Conservation des Légumes frais;

PAR M. BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

Deux moyens sont ordinairement employés dans l'économie domestique pour la conservation des légumes frais : on les recouvre d'une dissolution saturée de sel commun, ou bien on les expose dans des vases très exactement fermés, à une température plus ou moins prolongée, selon leur nature. Ce dernier moyen n'a pas, comme le premier, l'inconvénient de communiquer aux légumes un goût saumâtre; mais en raison des difficultés ou des soins minutieux qu'il exige, il n'est guère employé dans les ménages que pour la conservation des petits pois ou de quelques fruits. A la vérité, on y supplée jusqu'à un certain point, en recouvrant les légumes préalablement cuits et bien égouttés, d'une couche de beurre ou de graisse légèrement liquéfiée. C'est ainsi que, pour la provision d'hiver, on conserve dans de petits vases, l'oseille; mais celle-ci retient quelquefois une saveur peu agréable, due, sans doute, à un peu d'air qu'il est difficile d'expulser complétement; et d'ailleurs la graisse qui a servi

de couverture n'est plus propre aux usages alimentaires.

Dans l'espérance de pouvoir remédier à ces divers inconvéniens, j'ai tenté de nombreux essais qui, la plupart, ont été infructueux. Ainsi, contrairement aux observations de Pringle, j'ai reconnu que les alcalis affaiblis, bien loin de retarder la fermentation putride, l'accélèrent d'une manière remarquable ; j'ai aussi essayé les acides, parmi lesquels le sulfureux semblait offrir des chances de succès, puisque ses propriétés antifermentescibles sont connues depuis long-temps, et que, d'ailleurs, il a été recommandé dernièrement par J. Davy, pour conserver les pièces anatomiques. Il a sur les autres acides un avantage qui permet de l'employer de préférence ; c'est qu'il contracte avec les tissus organisés une affinité si faible que la chaleur suffit pour le dégager complétement.

Cependant, bien qu'avec cet acide je sois parvenu à conserver, pendant long-temps, toutes sortes de légumes frais, sans altération, il faut pourtant convenir que ceux dont la texture est naturellement serrée, acquièrent à la longue bien plus de cohésion, en sorte que leur cuisson devient si difficile que ce mode de conservation ne peut être recommandé à leur égard. Cet endurcissement n'est point dû, comme on pourrait le supposer, à l'acide sulfureux : il est l'effet du temps. On sait en effet que les légumes récemment cueillis, cuisent incomparablement plus vite que lorsqu'ils ont été exposés, pendant quelques jours, à l'air, même avec la précaution de les asperger d'eau. Afin d'apprécier cet effet, j'ai rempli une bouteille de jeunes haricots en gousse nouvellement

cueillis, et après avoir exactement bouché la bouteille, je l'ai exposée dans un bain-marie, seulement jusqu'à la température de l'ébullition. Quelques mois après, ils avaient conservé leur belle couleur verte; mais cinq heures d'ébullition soutenue, dans l'eau salée, n'ont pu déterminer leur cuisson, qui n'a été effectuée qu'avec une légère dissolution de potasse. Des pois verts, conservés de la même manière, ont fermenté et on n'a pas mieux réussi à les cuire.

Je vais indiquer les résultats satisfaisans que j'ai obtenus.

Le 1[er] octobre 1836, on a rempli aux trois quarts d'oseille récemment cueillie, une futaille munie d'une porte à laquelle était fixé un fil de fer pour y suspendre une mèche soufrée; on y a mis le feu et fermé la futaille, après avoir préalablement placé sur les feuilles un bout de planche pour les garantir des débris de la mèche en combustion. Après quelque temps d'action, le tonneau a été agité, afin de mettre la surface des feuilles en contact avec l'acide sulfureux qui a été absorbé peu à peu. On a encore méché à deux reprises différentes, en observant les mêmes précautions; alors, l'oseille, après avoir laissé échapper son eau de végétation, semblait être cuite. On a introduit le tout dans des pots de grès, qui ont été mis à la cave, sans autre précaution que de les couvrir d'un parchemin. Toute cette provision d'oseille a été consommée dans le courant de l'hiver, et ce qui en restait encore, le 11 avril, était dans le plus parfait état de conservation. Quand on veut s'en servir, il ne s'agit que de la laisser tremper pendant quelques heures dans de l'eau. Sa cuisson n'exige pas plus de temps que l'oseille récem-

ment cueillie, et elle est d'un goût tout aussi agréable, lorsqu'elle a été convenablement accommodée.

Le 5 juillet, de la laitue romaine, ou chicon, étiolée et tendre, exposée comme l'oseille à l'action de l'acide sulfureux, a absorbé assez promptement ce gaz et s'est réduite à un petit volume, en abandonnant la plus grande partie de son eau de végétation; elle a été mise ensuite à la cave avec une grande partie de cette eau, dans un vase de grès couvert d'un parchemin. Cette laitue préalablement immergée dans l'eau l'espace de douze heures, a fourni à plusieurs reprises, pendant l'hiver, un très bon mets, jusqu'au 2 avril, où il n'en restait plus. De la laitue ordinaire et de l'endive, blanchies par l'étiolement, ont pareillement donné de bons résultats.

Le 19 mai, des asperges méchées comme ci-dessus, se sont ramollies, en laissant échapper une partie de leur eau de végétation; on les a abandonnées à la cave, avec la même eau, dans un pot fermé par un parchemin; elles ont fourni, à différens intervalles, un mets généralement fort recherché, surtout pendant l'hiver. Ce qui restait de cette provision d'asperges n'était pas encore épuisé le 7 avril suivant; on en a mis encore dégorger dans l'eau pendant vingt-quatre heures, après quoi on les a jetées dans l'eau bouillante contenue dans un pot de fer muni de son couvercle, et on a entretenu l'ébullition pendant environ une heure et demie, temps qu'elles ont demandé pour cuire. Apprêtées convenablement, ces asperges avaient la plus belle apparence et ont été jugées très bonnes.

D'après ce qui précède, on conçoit qu'à l'aide de l'acide sulfureux, employé convenablement dans les circon-

stances que je viens d'indiquer, il sera facile de conserver, sans la moindre difficulté, des masses considérables de produits alimentaires, pour les faire servir utilement au besoin des hôpitaux, de la marine et autres établissemens. On pourra alors substituer à la mèche soufrée un dégagement d'acide sulfureux, obtenu par d'autres moyens; mais, je le répète, cet acide ne sera utilement employé qu'autant qu'on l'appliquera aux substances végétales tendres, susceptibles de cuire promptement.

Des Influences Météorologiques sur la Culture de la Vigne;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Il est peu de cultures qui soient aussi affectées par les variations de l'atmosphère que celle de la vigne. Dans les vignobles le plus favorablement situés, il est rare de fabriquer plusieurs années de suite des vins également bons. Dans les contrées placées vers la limite productive de la vigne, sous des *climats excessifs*, là où les vignobles n'existent qu'à la faveur d'étés très chauds, les produits en sont encore plus variables, plus inconstans.

J'ai pensé que les influences atmosphériques sur la culture de la vigne, comportent une question de météorologie agricole digne d'intérêt; mais pour répondre à cette question d'une manière satisfaisante, il fallait d'un

côté réunir de nombreuses observations météorologiques, et de l'autre posséder et être à même de recueillir par la suite des données positives sur les produits d'une même vigne bien cultivée.

Dans le travail dont je vais présenter les résultats, j'ai mis à profit les observations météorologiques de M. le professeur Herreinschneider; ensuite, j'ai fait usage des données agricoles prises sur la vigne du Schmalzberg, appartenant à ma famille et dont les produits sont parfaitement connus.

La vigne du Schmalzberg est bien située, sa culture faite avec un grand soin, et les procédés de vinification sont toujours exécutés de la même manière. En déterminant la richesse en alcool absolu des différentes qualités de vins récoltés dans ces derniers temps, j'ai introduit dans la discussion une précision qui peut à elle seule lui donner beaucoup d'intérêt, puisque nous sommes à même d'évaluer, pour chaque année en particulier, la quantité d'alcool fournie par une surface donnée de terrain cultivé en vigne. Mon intention est de continuer ce travail; mais, tel que je le présente, il peut déjà fixer l'attention des météorologistes et des vignerons, et provoquer, dans d'autres localités, des observations analogues. La vigne du Schmalzberg est abritée au nord et à l'est, par la forêt de Lampersloch. Sa pente descend vers le sud. La surface totale est de 172 ares, 55, les fossés et les chemins occupent 22 ares, 08, la surface cultivée se réduit par conséquent à 146 ares, 47.

Le sol est argilo-calcaire, assez meuble; il contient de l'argile, du sable rouge ferrugineux et du calcaire qui s'y rencontre sous la forme de très petits galets.

La vigne renferme 8530 ceps, les cépages sont :

Pineau rouge Noirin rouge Morillon rouge Sauvignon blanc	Raisins de France.
Tokai.	
Raslinger blanc Raslinger doré Traminer Roulander	Raisins du Rhin.

La plantation du Schmalzberg eut lieu en 1818, le sol fut défoncé à 0 mètre 7. Chaque cep reçut alors 39 décimètres cubes de terreau ; à cette époque presque tout le cépage était originaire du midi ; il provenait des environs de Perpignan ; on en obtint de très mauvais résultats ; les plants réussirent à merveille, végétèrent avec force ; mais le raisin ne parvenait jamais à maturité. En 1822, on se décida à remplacer les ceps du midi par des espèces désignées ci-dessus.

On a adopté la culture en espaliers, les treilles ont 1 mètre 3 de hauteur. Peut-être eût-il été préférable de donner aux treilles une hauteur beaucoup moindre, comme cela se pratique dans certaines parties du Palatinat, où elles ont environ 0 mètre 6. On a fait partout la remarque que les grappes mûrissent d'autant plus vite, qu'elles sont placées plus près du sol. Des fossés, convenablement disposés, permettent au terrain un égouttage facile ; la taille s'exécute de mars en avril, lorsqu'on se croit à l'abri des gelées.

Le repiquage se fait en juin ; en juillet, on fixe les sar-

mens, on sarcle en août et l'on ébourgeonne quand la grappe est formée.

La vendange a lieu ordinairement en octobre. On foule sur place; le raisin foulé est porté dans les cuves; on presse quand la fermentation est achevée. Le marc est tassé fortement dans de grands réservoirs où il est tenu à l'abri du contact de l'air; on le distille pendant l'hiver.

La vigne, au Schmalzberg, commença à donner du vin en 1825. Voici, en hectolitres, les produits recueillis jusqu'en 1836 inclusivement:

Année	1825	11	hectolitres.
	1826	32	
	1827	0	la gelée a tout détruit.
	1828	25	
	1829	9	
	1830	0	la récolte a totalement manqué.
	1831	24,5	
	1832	33,5	
	1833	49,75	
	1834	66	
	1835	100	
	1836	87	

Pour déterminer la richesse des vins en alcool, j'ai fait usage du procédé suivant: j'ai distillé 280 centim. cubes de vin. Lorsque le $\frac{1}{3}$ de ce volume était passé à la distillation, qu'il avait en outre acquis la température de 15°, j'y plongeais l'alcoolgrade de M. Gay-Lussac; en divisant par 3 le nombre indiqué par l'instrument, j'obtenais le

volume de l'alcool absolu, contenu dans le vin soumis à l'expérience.

J'ai expérimenté sur les vins récoltés de 1833 à 1836 : j'ajouterai aux détails des expériences, les résultats météorologiques obtenus pendant ces mêmes années, par M. Herrenschneider.

Année 1833. Récolte défavorable ; vin de très mauvaise qualité.

280 centimètres cubes ont donné à la distillation un produit de 93^{cc},33, marquant 15° C. à l'alcoolgrade. L'alcool absolu égale par conséquent en volume 0,05.

Au Schmalzberg, la vigne commence à végéter vers le 1er avril ; en 1833, la vendange a commencé le 26 oct.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre de Saussure.
Avril......	8°,6	30	5,1	75°
Mai.......	18 ,2	31	6,1	68
Juin.......	18 ,6	30	3,0	70
Juillet.....	17 ,4	31	11,2	76
Août	15 ,8	31	7,2	74
Septembre..	13 ,6	30	7,0	83
Octobre....	9 ,8	25	5,8	85
Durée de la culture......		208		

Température moyenne pendant la culture...... 14°,7
Température moyenne de l'été .... 17 ,3
Tempér. moyenne du commencement d'automne 11 ,4
État hygrométr. moyen de l'air pendant la culture 76°
Eau tombée pendant la culture..... 45^{cc},9
avant la floraison...... 11 ,2 ; la vigne fleurit à la fin de mai.
au commencem. de l'automne 12 ,8

Année 1834. La vendange a commencé le 29 septembre.

Récolte abondante, vin d'excellente qualité, comparable à celui de 1811.

280 centimètres cubes ont donné à la distillation 93cc,33 marquant 33°,7 centésimaux à l'alcoolgrade. L'alcool absolu en volume = 0,112.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	8°,2	30	1,5	71°
Mai........	17,3	31	2,7	70
Juin........	18,6	30	9,0	76
Juillet.....	22,4	31	6,2	67
Août......	20,0	31	13,0	78
Septembre..	17,0	28	2,8	79
Durée de la culture......		181		

Température moyenne durant la culture....... 17°,3
de l'été................ 20,3
du commenc. d'automne. 17,0

État hygrom. moyen de l'air pendant la cult. 73°,5
Pluie tombée pendant la culture........ 35cc,2
avant la floraison......... 4,2
au commencem. d'automne 2,8

Année 1835. La vendange a commencé le 10 octobre. Produit assez abondant; qualité assez bonne.

280 centimèt. cubes ont donné à la distillation 93cc,33 marquant 24°,3 centésimaux. L'alcool contenu = 0,081.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	9°,8	30	2,1	71°
Mai.......	14 ,7	31	4,8	74
Juin.......	18 ,0	30	1,2	71
Juillet.....	19 ,7	31	5,6	67
Août......	19 ,0	31	5,1	67
Septembre..	15 ,7	30	3,8	79
Octobre....	9 ,0	9	1,9	84
Durée de la culture......		192		

Température moyenne pendant la culture..... 15°,8
de l'été.............. 19 ,5
du commenc. d'automne 12 ,3
État hygrométriq. moyen de l'air pendant la culture 72°.
Pluie tombée pendant la culture......... 24^{cc},5
avant la floraison.......... 6 ,9
au commencement d'automne 5 ,7

Année 1836. La vendange a commencé le 19 octobre. Récolte abondante; vin de qualité moyenne.

280 centimèt. cubes ont donné à la distillation 93^{cc},33 marquant 21°,3 à l'alcoolgrade. L'alcool = 0,071.

	Tempér. moyenne. centigrades.	Jours.	Pluie. centimètres.	Hygromètre.
Avril......	10°,6	30	3,2	74°
Mai.......	14 ,3	31	5,2	69
Juin.......	20 ,6	30	9,0	72
Juillet.....	22 ,4	31	6.8	69
Août......	21 ,5	31	7,3	75
Septembre..	15 ,0	30	7,7	81
Octobre....	9 ,7	18	2,7	80
Durée de la culture......		201		

Température moyenne pendant la culture........ 15°,8
de l'été .... 21 ,5
du commenc. d'automne. 12 ,3

État hygromét. moyen de l'air pendant la culture 74°.
Pluie tombée pendant la culture 24cc,5
avant la floraison .... 8 ,4
au commencement d'automne 10 ,4

J'ai consigné dans le tableau qui se trouve à la fin de ce Mémoire le résumé des détails que je viens d'exposer.

Si nous recherchons maintenant quelles sont les circonstances météorologiques qui ont influé le plus sur la qualité des vins, nous voyons tout d'abord que la température moyenne des jours dont le nombre compose la durée de la culture a une influence décidée. Cette température, qui a été de 17°,3 dans l'année qui a donné le vin le plus riche en esprit, a été seulement de 14°,7 pour l'année 1833, dont le produit est de si médiocre qualité.

Un été chaud favorise naturellement la végétation de la vigne ; en 1833 la température de l'été ne s'est pas élevée à 17° ½ ; à part cette année, que l'on doit considérer comme tout-à-fait défavorable, les étés ont eu tous des températures peu différentes , et qui approchent de 20°. Ce n'est cependant pas à l'été le plus chaud que répond le vin le plus spiritueux. C'est qu'indépendamment d'une chaleur soutenue pendant le développement de la vigne, il faut encore, pour la parfaite maturité du raisin, un commencement d'automne doué d'une douce température. On voit effectivement, en consultant le tableau, que le mois de septembre 1834 a eu une tempé-

rature de 17°; tandis qu'en 1833, la chaleur du commencement de l'automne n'a pas dépassé 11° $\frac{1}{2}$.

Sous le rapport de la qualité des vins, la pluie qui tombe pendant la durée de la culture, ne semble pas avoir une influence bien sensible; mais il paraît en être autrement sous le rapport de la quantité. La culture qui a reçu le moins d'eau a donné plus de vin que celle qui a été exposée à des pluies plus abondantes.

En examinant l'influence de la répartition de la pluie pendant la culture, on trouve que la pluie tombée avant la floraison de la vigne a été moindre dans les bonnes années que dans celles qui ont donné des produits mauvais ou médiocres : on trouve aussi que les années qui offrent les époques voisines des vendanges les moins pluvieuses, sont celles qui ont produit les vins les plus alcooliques.

Si l'on sépare des quatre années qui font l'objet de cette discussion, l'année 1833, qui a été décidément mauvaise, on peut conclure que les circonstances météorologiques qui ont influencé les années suivantes, ont plutôt agi sur la qualité des vins que sur la quantité totale d'alcool formé. Ainsi, bien que le vin de 1836 soit très inférieur à celui de 1834, sa récolte contient en somme une plus forte proportion d'alcool.

Les quantités d'alcool absolu, produites en 1834, 1835 et 1836, sont à peu près les mêmes : cinq à six hectolitres par hectare.

La température qui domine la durée de la culture de la vigne, dépend en grande partie de la chaleur des étés. Les bonnes récoltes en vins doivent suivre les étés chauds. En Alsace, pour que l'année soit favorable, il faut que

la température de l'été soit de 2° ou 3° au dessus de la moyenne, que M. Herrenschneider fixe à 17°,8. Dans un climat où la vigne pour réussir se trouve soumise à une telle condition, il doit paraître évident que sa culture ne peut être bien avantageuse ; c'est en effet ce qui a lieu. La culture de la vigne serait même tout-à-fait désavantageuse, si le vin, considéré comme produit agricole, ne présentait cette particularité, que sa valeur croît dans une proportion beaucoup plus rapide que sa qualité ; de sorte qu'une bonne récolte indemnise souvent de plusieurs mauvaises années.

En Alsace, la température moyenne de la durée de la culture de la vigne doit être au dessus de 16°, pour que le vin soit d'une qualité supportable. En 1833, année où cette température n'a pas atteint 15°, le vin a été excessivement mauvais. Dans les localités où cette température n'est pas même atteinte, on doit s'attendre à de plus mauvais produits encore. C'est ce qui arrive dans le département de la Seine, où, malgré une température moyenne annuelle plus élevée, le climat, moins excessif qu'en Alsace, ne permet guère à la durée de la culture de la vigne, qu'une chaleur moyenne de 14°,5 ; avec une semblable température, il est évidemment impossible d'obtenir des vins d'une qualité tolérable, et en admettant que, dans les années les plus favorisées, cette température s'élève à 15 ou 16°, le vin ne pourra encore être que fort médiocre, et analogue à celui qui est récolté sur les bords du Rhin, dans les plus mauvaises années.

Années.	Époque à laquelle la végétation a commencé (1).	Époque de la vendange.	Durée de la culture.	Température moyenne pendant la culture.	Température moyenne de l'été.	Température moyenne du commenc. de l'automne.	Hygromètre de Saussure.	Pluie tombée pendant la culture.	Pluie tombée avant la floraison.	Pluie tombée au commencement d'automne.	Vin produit par la vigne.	Richesse en alcool.	Alcool contenu dans le vin.	Alcool obtenu par hectare.
			jours.	centigr.	centigr.			centim.	centim.	centim.	hectolit.		hectol.	hectol.
1833	1er avril	26 octobre	208	14°,7	17°,3	11°,4	76°	45,9	11,2	12,8	49,75	0,030	2,49	1,56
1834	*id.*	29 septemb.	181	17°,3	20°,3	17°,0	73°,5	33,2	4,2	2,8	66,00	0,101	6,67	4,53
1835	*id.*	10 octobre	192	15°,8	19°,5	12°,3	72	24,5	6,9	5,7	100,00	0,081	8,10	5,60
1836	*id.*	19 octobre	201	16°,7	21°,5	12°,3	74	41,9	8,4	10,4	87,00	0,071	7,18	4,90
1811 année de la comète.	*id.*	1 octobre	183	17°,5	19°,6	15°,0	»	42,6	7,8	6,5	»	»	»	»

(1) Je n'ai pu me procurer de dates précises pour cette époque; les registres de la ferme de Bechelbronne n'en font pas mention, mais on estime que la vigne commence à végéter à la fin de mars ou au commencement d'avril.

Sur la Formation de l'Huile d'Amandes amères ;

PAR F. WŒHLER ET J. LIEBIG.

Les recherches de MM. Robiquet et Boutron-Charlard (*Ann. de Chim. et de Phys.* t. XLIV, p. 352) sur les amandes amères et l'huile volatile qu'elles fournissent, nous ont fait connaître un grand nombre de faits importans, et préparé la question dont la solution est l'objet du présent travail.

Ces chimistes ont prouvé que l'huile volatile des amandes amères et l'acide hydrocyanique que l'on obtient en distillant les amandes amères avec de l'eau, ne sont point renfermés dans ces dernières, avant ce traitement par l'eau : ils ont ainsi confirmé les recherches antérieures de M. Planche et de MM. Henry et Guibourt.

L'huile grasse, obtenue par expression, ne contient aucun de ces produits, et en épuisant le son des amandes par l'éther, on n'y trouve dissoute d'autre substance que de l'huile grasse. Or, on sait que l'acide hydrocyanique, ainsi que l'huile volatile des amandes amères, se dissout tant dans les huiles grasses que dans l'éther. Si donc ces corps s'étaient déjà trouvés tout formés dans les amandes amères, on aurait dû nécessairement les retrouver dans les solvans mentionnés.

Lorsqu'après le traitement du son des amandes amères par l'éther, on l'humecte d'eau et on distille, on obtient la même quantité d'huile volatile. On en peut conclure

à juste titre que les matières dont elle se produit et les conditions nécessaires à sa formation, se trouvent dans le son des amandes sous la même forme que si celui-ci n'avait pas été en contact avec l'éther. Si, après avoir enlevé toute l'huile grasse, au moyen de l'éther, on humecte d'eau le son des amandes, on le fait sécher à l'air et on le traite derechef par l'éther, il donne, par l'évaporation, de l'huile volatile d'amandes amères.

Au contraire, on observe des phénomènes entièrement différens, en épuisant le son, soit avant, soit après son traitement par l'éther, par de l'alcool fort et bouillant. Dans ce cas, le résidu ne présente plus les moindres indices d'huile d'amandes amères et d'acide hydrocyanique; humecté d'eau, il reste sans odeur, et distillé avec celle-ci, il ne donne plus d'huile volatile. Mais la solution alcoolique bouillante dépose des cristaux blancs, que l'on obtient encore en plus grande quantité par concentration. Le corps cristallisé a également été découvert par MM. Robiquet et Boutron-Charlard et a reçu le nom d'*amygdaline*. L'amygdaline est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, mais insoluble dans l'éther; elle est d'une saveur amère et, traitée par l'acide nitrique fort, elle donne à la manière de l'huile volatile des amandes amères, de l'acide benzoïque. Chauffée avec des alcalis, elle dégage de l'ammoniaque et contient par conséquent de l'azote.

C'est à raison de ces faits que ces chimistes présument que l'amygdaline a une part essentielle à la formation de l'huile volatile; mais leurs essais pour la produire au moyen de ce corps n'ont point donné de résultats favorables. Ils ont même mis en contact l'amygdaline avec le son épuisé par l'alcool bouillant et qui avait servi à sa

préparation. De là ils ont conclu l'existence d'un principe très fugace qui, tel qu'un lien commun, tiendrait ensemble les parties constituantes de l'huile volatile et serait détruit par le traitement par l'alcool, de manière à former ensuite de l'amygdaline. Cette opinion a prévalu dans l'esprit de ces chimistes, car ils disent explicitement dans leur Mémoire, p. 363, qu'il est donc très certain que l'alcool enlève ou détruit, sinon la totalité de l'huile volatile, du moins une partie de ses élémens. Ils croient qu'il est probable que cette même substance qui se transforme en acide hydrocyanique avec tant de facilité et de promptitude, est identique avec celle qui, par sa réunion, produit l'odeur et la volatilité.

Cette manière de voir qui prédomine dans le travail de ces chimistes a été sans doute la raison pourquoi le rôle véritable qu'exerce l'amygdaline dans la formation de l'huile, a été reconnu seulement si tard.

Voilà donc les faits qui ont précédé nos expériences; nous ajoutons encore que M. Pelligot a trouvé de l'huile volatile d'amandes amères dans le produit de la distillation de l'amygdaline avec l'acide nitrique.

Nous faisons observer que le point de départ de nos recherches est que l'amygdaline en contact avec l'eau et l'albumine végétale des amandes douces et amères, et digérée à une température de 20 à 40°, se décompose instantanément. Parmi les produits de cette décomposition, il faut compter l'acide hydrocyanique et l'huile d'amandes amères.

La différence des réactions de cette substance, retirée des amandes, par rapport à l'albumine végétale ordinaire, lui a déjà fait donner une dénomination particu-

lière. Nous entendons par *émulsine* la partie blanche, soluble dans l'eau froide, qui constitue les amandes, tant les douces que les amères.

Il faut ajouter en outre que l'amygdaline préexiste dans les amandes amères et n'est pas seulement produite en les traitant par l'alcool. Les faits connus jusqu'à présent, joints à l'action de l'émulsine sur l'amygdaline, parlent déjà eux-mêmes en faveur de la préexistence de cette dernière. A notre avis, le fait suivant la met entièrement hors de doute. Lorsqu'on mélange une émulsion aqueuse concentrée d'amandes amères, aussitôt après sa préparation à froid, avec une forte quantité d'alcool absolu et qu'on sépare du liquide la bouillie produite, en la pressant entre du linge et la filtrant, et qu'enfin on la laisse s'évaporer lentement à l'air, on obtient des cristaux d'amygdaline pure (1).

Avant de détailler nos expériences sur le mode de l'action de l'émulsine et les autres produits que donne l'amygdaline par cette même décomposition, il est nécessaire de dire d'abord quelques mots sur la préparation de cette dernière et sur sa composition.

Préparation et réactions de l'amygdaline.

Le procédé suivant nous a fourni la plus grande quantité d'amygdaline. Le son d'amandes amères, séparé de l'huile grasse par expression, fut traité deux fois par l'al-

(1) Par une lettre de M. le docteur Winckler, en date du 29 mars 1837, nous apprenons qu'au moyen du même procédé, et sans avoir connaissance de nos expériences, ce savant est parvenu aussi à préparer de l'amygdaline. (W. et J. L.)

cool bouillant de 94 à 95 p. c.; ensuite on filtra la liqueur à travers un linge et on pressa le résidu. Le liquide trouble dépose ordinairement encore de l'huile grasse, que l'on en sépare. On le chauffe ensuite de nouveau et on cherche à l'obtenir limpide, en le filtrant. Après l'avoir abandonné pendant quelques jours, on obtient une partie de l'amygdaline sous forme de cristaux : toutefois la majeure partie reste dissoute. On distille l'eau-mère jusqu'à ce qu'elle se soit réduite environ à 1/6 de son volume primitif, on laisse le résidu se refroidir et on le mêle avec la moitié de son volume d'éther. Par ce moyen, toute l'amygdaline se précipite. On recueille la bouillie de petits cristaux qu'on obtient sur un filtre et on la presse convenablement entre du papier joseph, qu'on a soin de renouveler de temps à autre; car les cristaux renferment toujours une quantité assez considérable d'huile grasse qui leur adhère fortement; cette huile est absorbée par le papier. Pour en purifier tout-à-fait l'amygdaline, on l'agite dans une bouteille contenant de l'éther, jusqu'à ce qu'une goutte évaporée sur une surface d'eau, ne laisse plus de pellicules d'huile. Enfin, pour en séparer des fibres de papier, on la dissout une seconde fois dans l'alcool fort, bouillant. Elle cristallise alors presque toute par le refroidissement, en feuillets blancs, d'un éclat nacré. Si, au lieu d'employer de l'alcool de 94 à 95 p. c. pour épuiser le son des amandes amères, on prend de l'esprit de vin ordinaire de 80 à 84 p. c., il se dissout, outre l'amygdaline, une certaine quantité de sucre incristallisable, qui se précipite en partie par l'éther. Lorsqu'on n'emploie pas d'éther, et qu'on laisse l'amygdaline cristalliser d'elle-même dans le liquide distillé, on

perd dans l'eau-mère mucilagineuse restante 1/4 de l'amygdaline, qu'il n'est guère possible d'en séparer.

L'alcool absolu froid dissout à peine une trace d'amygdaline; l'alcool de 94 à 95 p. c. en retient à froid $\frac{1}{140}$ en dissolution; bouillant, il la dissout aisément, comme on sait; l'amygdaline se dissout dans l'eau de la même manière.

La parfaite limpidité de la solution aqueuse de l'amygdaline est une bonne preuve en faveur de sa pureté; si au contraire elle opalise, on peut être sûr qu'elle renferme encore de l'huile. On obtient en terme moyen de $0^k,5$ d'amandes amères, de 10 à 13 gramm. d'amygdaline pure.

Une solution aqueuse d'amygdaline, saturée à 40°, donne, par le refroidissement, une quantité de prismes transparens qui, partant d'un centre commun, forment des groupes assez volumineux. Ces cristaux sont un peu moins durs que le sucre, se ternissent à l'air et perdent de l'eau, à une température élevée. Mais ce n'est que par un échauffement continu à 120° qu'ils abandonnent toute leur eau.

1,216	amygdaline ont perdu		0,127	eau
1,238	»	»	0,132	»
1,4795	»	»	0,157	»
3,9335			0,416	

Ceci donne, pour 100 parties d'amygdaline, la composition suivante :

89,43 amygdaline,
10,57 eau.

En chauffant la solution aqueuse de l'amygdaline avec

du deutoxide de mercure ou du peroxide de manganèse, il ne s'opère point d'altération. Mais lorsqu'on ajoute à ce mélange un peu d'acide sulfurique, il se manifeste, à l'aide d'une douce chaleur, une décomposition violente. Il distille de l'huile volatile d'amandes amères, dont le poids se monte au moins aux trois quarts de celui de l'amygdaline; il se dégage de plus une quantité abondante d'acide carbonique, et à la fin il se dépose dans le col de la cornue des cristaux d'acide benzoïque. Le liquide surnageant l'huile d'amandes amères obtenue réagit acide, réduit à chaud l'oxide de mercure et se comporte, dans toutes les autres réactions, comme l'acide formique. Le résidu dans la cornue, broyé avec de la chaux, dégage de l'ammoniaque. L'huile d'amandes amères, distillée seule avec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, donne à peine une trace d'acide carbonique et d'acide formique, d'où l'on peut conclure qu'outre l'huile volatile et la substance azotée qui a fourni l'ammoniaque, l'amygdaline contient encore un autre corps qui, en s'oxidant, occasionne la formation de ces deux produits.

Lorqu'on chauffe une solution d'amygdaline avec du permanganate de potasse, de manière à éviter un excès de ce dernier, elle se décompose rapidement, en précipitant de l'hydrate de peroxide de manganèse. Le liquide se décolore et reste parfaitement neutre. Dans cette décomposition, on ne remarque pas de dégagement de gaz, mais on sent une faible odeur d'éther oxalique. Chauffé dans un appareil distillatoire, les premières gouttes passent troubles, comme par l'effet de la présence d'huile volatile, qui se dissout dans les portions suivantes. On observe aussi un dégagement d'ammoniaque, et en le

faisant bouillir, le résidu devient alcalin. Ces derniers phénomènes prouvent la présence du cyanate de potasse. Outre ce sel, on trouve dans le résidu une grande quantité de benzoate alcalin. D'après ces réactions, on ne saurait douter de la préexistence de l'amygdaline dans l'huile d'amandes amères. Elle se trouvait donc combinée à d'autres corps par la destruction desquels, au moyen de l'oxidation, elle devient libre et se transforme toute ou en partie en acide benzoïque.

On sait que l'amygdaline, chauffée avec de la potasse caustique, dégage de l'ammoniaque; l'autre produit de cette décomposition est un acide non azoté, qui reste en combinaison avec l'ammoniaque et auquel nous avons donné le nom d'*acide amygdalique*.

En broyant de l'amygdaline avec de la baryte caustique anhydre et en exposant ce mélange à une douce chaleur, il en résulte aussitôt une décomposition violente qui, même après avoir retiré le feu, se propage par toute la masse. Il se dégage une vapeur blanche épaisse, qui se condense en une huile incolore et dont l'odeur a peu d'analogie avec celle de l'huile d'amandes amères. De plus, on observe de l'ammoniaque. Le résidu est brun et contient une quantité considérable de carbonate de baryte.

Composition de l'amygdaline.

L'analyse de l'amygdaline présente quelques difficultés en ce qu'il importe surtout d'expulser toute l'huile grasse et l'eau de cristallisation. Outre cela, l'amygdaline sèche attire avec avidité 2 à 3 1/2 p. c. d'eau de cristallisation.

Voici le résultat des analyses :

I. 0,445 amygdaline ont donné 0,835 acide carbonique et 0,247 eau.

II. 0,477 amygdaline ont donné 0,910 acide carbonique et 0,257 eau.

III. 0,5025 amygdaline ont donné 0,957 acide carbonique et 0,273 eau.

IV. 0,631 amygdaline ont donné 1,209 acide carbonique et 0,337 eau.

V. 0,421 amygdaline ont donné 0,806 acide carbonique et 0,226 eau.

Quant à l'azote, le dosage exact, dans ce corps, comme dans toutes les substances semblables contenant très peu d'azote, en est presque impossible, même en travaillant avec le plus grand soin. Ceci provient évidemment de la difficulté que l'on éprouve à chasser tout l'air atmosphérique de l'appareil dans lequel a lieu la combustion du mélange avec l'oxide de cuivre. L'erreur qui en résulte ne s'étendant pas sur une grande quantité d'azote, devient toujours une fraction considérable de la véritable quantité d'azote et par là d'autant plus frappante.

0,850 gr. d'amygdaline ont donné, à 0° et 28″ press., 21,4 centimètres cubes d'azote.

0,772 gr. d'amygdaline ont donné, à 0° et 28″ press., 20,8 centimètres cubes d'azote.

D'après cela, le corps contiendrait 3,32 à 3,4 p. c. d'azote; nous trouvâmes par deux autres analyses 3,7 et 4,2 p. c.; proportion qui, en tout cas, est trop élevée.

L'analyse de l'amygdalate de baryte nous a fourni le moyen de déterminer le poids atomique de l'amygdaline

et de contrôler le carbone ; il s'ensuit que ce corps ne peut contenir au delà de 3,069 p. c. d'azote. En se servant de ce dernier nombre comme base du calcul, les analyses citées plus haut donnent les rapports suivans :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Azote	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069
Carbone.....	51,874	52,750	52,770	52.827	52,810
Hydrogène ...	6,166	5,980	6,036	5,900	5,942
Oxigène.....	38,891	38,201	37,125	38,204	38,179

On en déduit la composition théorique suivante :

2 at.	d'azote	177,036	3,069
40	de carbone ..	3057,480	52,976
52	d'hydrogène .	336,949	5,835
22	d'oxigène ...	2200,000	38,135
1 at.	d'amygdaline	5771,465	100,000

Suivant cette composition et la quantité d'hydrogène de l'amygdaline cristallisée, l'oxigène de l'eau de cristallisation est à celui de la substance sèche comme 6 : 22, d'où il faut conclure qu'elle contient 6 atomes d'eau. La composition calculée de l'amygdaline cristallisée serait donc :

1 at. d'amygdaline ..	5771,465	89,509
6 d'eau.........	674,880	10,490
1 at. d'amygdaline cristallisée	6446,365	100,000

Lorsqu'on abandonne l'amygdaline cristallisée pendant 18 heures sur de l'acide sulfurique concentré, elle perd 3,521 p. c. en devenant opaque. Cette perte corr

répond à 2 atomes d'eau. L'amygdaline cristallisée dans l'esprit de vin de 80 à 84 p. c. contient, de même que celle séchée sur l'acide sulfurique, seulement 4 atomes d'eau. Celle qu'on obtient cristallisée dans l'alcool absolu semble retenir de l'alcool en combinaison chimique qu'il est d'ailleurs aisé d'expulser à l'aide de la chaleur.

Digérée avec les alcalis caustiques bouillans, l'amygdaline, comme nous l'avons déjà dit, se décompose en acide amygdalique et ammoniaque. Comme nous avions à chercher la preuve la plus rigoureuse de l'exactitude de la composition de l'amygdaline dans la composition de ses produits, nous croyons qu'il est indispensable d'en indiquer maintenant l'analyse.

Pour décomposer l'amygdaline, nous fîmes usage de l'eau de baryte de la parfaite pureté de laquelle nous nous étions convaincus d'abord par des expériences particulières.

Composition de l'acide amygdalique.

L'amygdaline se dissout à froid, dans l'eau de baryte, sans se décomposer; à chaud, surtout à l'ébullition, et si le mélange se trouve à l'abri de l'air, il se dégage de l'ammoniaque pure sans autre produit et sans que la transparence et la couleur s'altèrent. Chauffée au contact de l'air, il se produit par l'action de l'acide carbonique un léger précipité de carbonate de baryte.

Après avoir maintenu le mélange en ébullition pendant un quart d'heure, la décomposition est achevée, et tous les indices de dégagement d'ammoniaque disparaissent. Si l'on fait passer maintenant à travers la liqueur

encore chaude, un courant de gaz acide carbonique, la baryte libre se précipite complétement, et après avoir filtré, on a une dissolution neutre et pure d'amygdalate de baryte.

On ne peut pas obtenir ce sel sous forme régulière; par l'évaporation de sa solution, on obtient une masse d'un aspect gommeux, qui perd de l'eau à 140° et qui, par une température plus élevée, que l'on peut même faire monter jusqu'à 190°, sans décomposer le sel, devient blanche et d'un aspect de porcelaine. Dans cet état, elle se laisse facilement réduire en poudre qui attire avec rapidité 4 à 7 p. c. d'eau de l'air.

1,089 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,234 sulfate de baryte.

1,002 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,182 carbonate de baryte.

1,011 amygdalate de baryte, séché à 190°, a donné 0,185 carbonate de baryte.

D'après la première analyse, le poids atomique de l'amygdalate de baryte est........ 6783,37

Selon la seconde...... 6790,00

La troisième donne.... 6743,10

En terme moyen...... 6772,16

Brûlé avec du deutoxide de cuivre, l'amygdalate anhydre a donné les résultats suivans :

I. 0,613 gr. de sel ont donné 0,969 gr. acide carbonique et 0,280 eau.

II. 0,716 gr. de sel ont donné 1,131 gr. acide carbonique et 0,320 eau.

III. 0,668 gr. de sel ont donné 1,068 gr. acide carbonique et 0,302 eau.
IV. 0,7235 gr. de sel ont donné 1,148 gr. acide carbonique et 0,386 eau.

La première analyse donne pour 100 parties de sel de baryte.......	158,07 acide carbonique et	45,64 eau.
La seconde...	158,1 »	45,53 »
La troisième..	158,6 »	45,69 »
La quatrième.	159,89 »	45,209 »

Par la combustion du sel de baryte avec l'oxide de cuivre, il reste du carbonate de baryte, dont le carbone doit être porté en calcul. D'après les déterminations précédentes, 100 p. de sel sec, laissant 18,17 de carbonate de baryte, renferment 4,08 d'acide carbonique.

100 parties de sel fournissent donc en tout, la détermination de carbone qui a donné le plus étant supposée la plus juste, 159,89 + 4,08 = 163,96 acide carbonique.

En basant maintenant le calcul théorique sur le poids atomique trouvé plus haut, on obtient le résultat suivant :

			Calculé.	Trouvé.
40 at.	de carbone...	3057,480	45,519	45,335
52	d'hydrogène .	324,469	4,814	5,029
24	d'oxigène....	2400,000	35,466	35,458
1	de baryte....	956,880	14,199	14,178
		6738,829	100,000	100,000

Quant au carbone, l'exactitude du nombre de ses atomes, dans un poids atomique de sel, ne saurait être révoquée en doute. L'acide carbonique qui est resté,

après la combustion, est à la quantité obtenue comme 4,08 : 159.89, c'est-à-dire comme 1 : 39: il est évident qu'il doit y avoir 40 atomes de carbone.

L'erreur, dans le dosage de l'hydrogène, s'élève de 0,2 à 0,23 p. c. et, comme tous ceux qui ont quelque expérience dans ce genre d'analyses le savent, ceci est la limite de l'exactitude que l'on peut atteindre. Il est absolument impossible de purifier le mélange dans le tube à combustion de toute humidité hygroscopique; il est de même fort difficile d'obtenir un sel retenant très obstinément l'eau, à l'état de parfaite siccité : c'est par là que s'explique l'excès d'eau qui, dans des analyses faites avec soin, se monte de 5 à 6 milligrammes. Nous faisons observer ceci par la raison que cette erreur, calculée pour un acide d'un poids atomique si extraordinairement élevé, se multiplie dans le même rapport que le nombre exprimant le poids atomique est d'autant plus grand que le nombre des milligrammes de substance soumis à l'analyse. Par exemple, 100 p. d'amygdalate de baryte devraient fournir 43,32 p. d'eau; mais on a obtenu comme maximum 45,69 d'eau, savoir, 2,37 milligrammes de trop dans la première analyse, et comme maximum 45,209 ou 1,889 mgr. de trop dans la seconde analyse. Ceci fait, pour 6738,829 sel de baryte, 127,2808 eau, c'est-à-dire plus de 1 atome d'eau ou plus de 2 atomes d'hydrogène. (Voir le *Dictionnaire de Chimie* par Poggendorff et Liebig, art. *Organische Analyse*.) Pour des substances de composition plus simple, cette erreur est presque nulle.

De l'analyse de l'amygdalate de baryte, il résulte les rapports suivans pour la composition de l'acide :

		En centièmes.
40 at. de carbone...	3057,480	52,879
52 d'hydrogène..	324,469	5,613
24 d'oxigène....	2400,000	41,508
1 at. d'acide amygdalique	5781,949	

Nous avons cherché à déterminer le poids atomique de l'amygdaline, d'une quantité d'amygdalate de baryte, que l'on obtient d'une quantité connue d'amygdaline, pour contrôler ainsi la composition de cette dernière. Car elle n'entre en combinaison avec aucun corps, si ce n'est avec l'eau, et sa composition, telle que nous l'avons rapportée plus haut, aurait donc été sans garantie.

A cet effet, nous avons dissout une quantité pesée d'amygdaline anhydre dans de l'eau de baryte pure, et nous avons fait bouillir cette dissolution tant qu'un dégagement de la moindre trace d'ammoniaque était encore indiqué par le papier de curcuma. Pour séparer la baryte en excès, nous fîmes passer de l'acide carbonique à travers, bouillir la liqueur, pour décomposer le carbonate acide de baryte, et nous évaporâmes à siccité le liquide séparé du précipité. Le résidu fut maintenu à une température de 180 à 190°, tant qu'il diminua encore de poids. C'est ainsi que 1,357 gr. d'amygdaline ont donné 1,592 d'amygdalate de baryte. En calculant maintenant de là combien il faut d'amygdaline pour former 6738,829 = 1 atome d'amygdalate de baryte, on obtient 5744,09 et ce nombre doit exprimer 1 atome d'amygdaline. Effectivement, on a obtenu pour poids atomique 5771,465, et ces deux nombres se rapprochent assez pour écarter tout doute sur l'exactitude de ce dernier nombre.

L'acide amygdalique s'obtient facilement en précipitant avec précaution le sel de baryte au moyen d'acide sulfurique étendu. C'est une liqueur faiblement acide qui, sur le bain-marie, se dessèche en sirop et finalement en une masse gommeuse. Lorsqu'on abandonne l'acide concentré pendant quelque temps, à un endroit chaud, on remarque des indices de cristallisation. Cet acide attire rapidement l'humidité de l'air et se liquéfie; il est insoluble dans l'alcool absolu, froid ou bouillant; il se dissout en légère quantité dans l'alcool aqueux; il est également insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec du peroxide de manganèse, réduit en poudre fine, il n'éprouve point d'altération; mais par une addition d'acide sulfurique, on obtient, par la dissolution, de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'huile d'amandes amères; et la formation de cette dernière semble prouver que ce corps se trouve aussi déjà tout formé dans cet acide.

La même décomposition se manifeste dans tous les amygdalates. Aucun de ceux que nous avons cherché à préparer n'est insoluble ou peu soluble, hormis un sel de plomb que l'on obtient en mêlant une solution d'un autre amygdalate soluble à l'acétate de plomb, et par une addition d'ammoniaque. On obtient alors un précipité blanc qui pourtant se dissout peu à peu par le lavage. Comme malgré toute précaution à le laver, il retient toujours une quantité notable de carbonate de plomb, nous n'avons point examiné sa composition.

En précipitant le sel de baryte par le sulfate d'argent, le sulfate de baryte produit était coloré en brun et cette teinte devint encore plus foncée, en chauffant le mélange.

Elle était due à de l'argent métallique; on put aussi remarquer une odeur particulière tant soit peu analogue à celle de l'acide formique.

La composition de l'amygdaline et celle de l'acide amygdalique se confirment réciproquement, et les formules auxquelles nous avons été conduits, permettent de développer avec facilité la formation de ce dernier. L'acide amygdalique contient 2 atomes d'oxigène de plus et 2 atomes d'hydrogène de moins que l'amygdaline; en ajoutant aux parties constituantes de l'acide amygdalique 2 atomes d'ammoniaque, il reste 1 atome d'acide amygdalique.

$$N^2 C^{40} H^{54} O^{22} + H^4 O^2 = N^2 C^{40} H^{58} C^{24} - N^2 H^6 = C^{40} H^{52} O^{24}.$$

Quand on considère l'amygdaline comme une combinaison d'acide hydrocyanique $N^2 C^2 H^2$, avec un autre corps $C^{38} H^{52} O^{22}$, et que l'on admet que par l'action de l'alcali l'acide hydrocyanique, avec le concours de 2 atomes d'eau, se soit décomposé en ammoniaque et acide formique, on pourrait envisager l'acide amygdalique comme étant une combinaison de l'acide formique $C^2 H^2 O^3$, avec le corps $C^{38} H^{52} O^{22}$, de laquelle combinaison les bases séparent 1 atome d'eau.

$$C^2 H^2 O^3 + C^{38} H^{52} O^{22} = C^{40} H^{54} O^{25} - H^2 O = C^{40} H^{52} O^{24}.$$

Après avoir exposé tout ce qui concerne la composition de l'amygdaline, nous allons maintenant considérer la décomposition curieuse qu'éprouve l'amygdaline par l'action de l'émulsine.

Action de l'émulsine sur l'amygdaline.

Lorsqu'on mêle une solution d'amygdaline à une émulsion d'amandes douces, on observe instantanément l'odeur particulière de l'acide hydrocyanique, qui devient plus forte par l'échauffement du mélange. En ajoutant au liquide un sel de fer, puis de l'ammoniaque et enfin de l'acide hydrochlorique, il se forme du bleu de Prusse : ce qui prouve encore plus clairement la présence de l'acide hydrocyanique. Quand on fait bouillir ensuite ce mélange, il s'épaissit, prend une consistance d'empois et une quantité abondante d'huile d'amandes amères, mêlée d'acide hydrocyanique, distille avec les vapeurs d'eau. La même chose a lieu, en employant une émulsion d'amandes amères, à laquelle on n'a point ajouté d'amygdaline.

Cette expérience fait voir qu'au moment où l'émulsine des amandes devient soluble, par la rencontre de l'eau, il s'opère une décomposition de l'amygdaline.

Nous avons essayé de reproduire cette même décomposition, en mettant l'amygdaline en contact avec l'albumine végétale des pois, des fèves et d'un grand nombre de jus végétaux, même avec la présure de l'estomac de veau ; mais elle n'a éprouvé d'altération dans aucun de ces cas. Cette action de l'émulsine ne semble donc appartenir qu'à l'albumine des amandes seules.

Pour étudier cette action plus en détail que l'on ne parvient simplement avec une émulsion d'amandes, nous avons dépouillé les amandes de toute l'huile grasse, en les traitant par l'éther.

On sait que le résidu se dissout presque parfaitement

dans l'eau et donne un liquide incolore, opalisant légèrement. Chauffé au dessus de 60° à 70°, il se trouble, et à 100° il se coagule en une masse épaisse, d'un aspect d'empois qui a perdu ainsi sa solubilité dans l'eau. En dissolvant à froid une certaine portion d'amygdaline dans ce liquide, que nous nommons *solution d'émulsine*, il n'éprouva, selon toute apparence, aucune altération. Ce fut seulement le dégagement instantané d'une forte odeur d'acide hydrocyanique qui nous en signala la décomposition; il devint un peu plus opalisant, mais sans déposer d'huile éthérée. Cependant, en distillant cette solution, nous obtînmes, comme par l'emploi d'une émulsion, une quantité considérable d'essence et l'émulsine se prit en flocons blancs épais; ni en augmentant la dose d'amygdaline, ni celle de la solution d'émulsine, nous ne pûmes produire à froid une séparation d'essence.

Toutefois, il est évident que la décomposition de l'amygdaline doit avoir une certaine limite au delà de laquelle toute altération cesse. Nous avons trouvé que, pour la même quantité de solution d'émulsine et des additions différentes d'amygdaline, la quantité de l'essence obtenue par distillation se trouvait être à peu près la même; que, par conséquent, en employant de plus fortes quantités d'amygdaline, on n'obtenait guère de quantité correspondante plus forte d'essence. Au contraire, en ajoutant à deux quantités égales d'amygdaline des quantités différentes de solution d'émulsine, le produit d'huile devint proportionné à la masse de ces dernières. De là, il parut résulter que la quantité d'essence, c'est-à-dire la quantité de l'amygdaline décomposée, dépendait de la quantité d'émulsine employée. Cependant,

nous nous convainquîmes bientôt de l'inexactitude de cet argument, en observant que la quantité d'essence de deux mélanges inégaux, augmentait aussi jusqu'à un certain dégré dans le mélange, en y ajoutant simplement de l'eau.

La quantité d'eau est donc une condition pour la décomposition de l'amygdaline, et comme nous l'avons déjà observé, l'essence ne s'étant jamais séparée de ces mélanges, sans distillation, il semble que la solubilité de l'huile dans le liquide où la décomposition a lieu, doive déterminer la limite de la décomposition de l'amygdaline. Si donc il y a moins d'eau que l'essence séparée n'a besoin pour se dissoudre, une partie de l'amygdaline reste non décomposée.

De plus, nous avons trouvé que de deux mélanges d'amygdaline et de solution d'émulsine, l'une distillée immédiatement après la dissolution de l'amygdaline, fournit moins d'essence que l'autre, exposée de cinq à six heures à une température de 30 à 40°, dans un vase fermé.

Un certain état de l'émulsine est d'une influence très marquée sur la décomposition de l'amygdaline.

Une émulsion d'amandes douces, chauffée jusqu'à ébullition, et par conséquent jusqu'à coagulation de l'émulsine, ne produit pas la moindre altération dans la solution de l'amygdaline : la même chose a lieu pour une solution d'émulsine altérée par l'ébullition.

Lorsqu'on verse des amandes amères, séchées et réduites en poudre fine, dans de l'eau bouillante et qu'on les distille, on n'obtient pas non plus de trace d'huile volatile. La décomposition n'est donc opérée que par l'émulsine, à l'état soluble dans lequel elle se trouve dans les amandes.

On sait qu'une solution d'émulsine est précipitée par l'alcool en flocons blancs épais. Ces flocons se redissolvent parfaitement dans l'eau, même si on les a séchés préalablement, et cette solution produit absolument le même effet sur l'amygdaline, qu'une solution d'émulsine nouvellement préparée.

Cette propriété curieuse de l'émulsine n'est donc point enlevée par l'alcool à froid. En faisant digérer à froid des amandes amères pulvérisées dans l'alcool, on peut les priver parfaitement de toute amygdaline, de telle sorte que le résidu, humecté d'eau, ne dégage plus la moindre odeur d'acide hydrocyanique. Si l'on distille ensuite la liqueur alcoolique pour en séparer l'alcool et qu'on mette le liquide restant en contact avec les amandes lavées, on remarque aussitôt l'odeur d'acide hydrocyanique, et par la distillation, on obtient de l'huile éthérée.

Si, au contraire, on traite les amandes par l'alcool bouillant, le résidu a perdu la faculté de décomposer l'amygdaline, phénomène que MM. Robiquet et Boutron-Charlard ont observé aussi.

Ces expériences prouvent suffisamment, à notre avis, que l'amygdaline est contenue toute formée dans les amandes amères, et qu'il n'y a pas de principe volatil et impalpable qui ait échappé à M. Robiquet, et sur la présence ou le dégagement duquel repose la formation de l'huile volatile.

L'huile d'amandes amères et l'acide hydrocyanique ne sont point les seuls produits de la décomposition de l'amygdaline. Nous avons dissous de l'émulsine, précipitée d'une solution aqueuse par l'alcool et lavée avec soin dans de l'eau, et exposé cette solution à un endroit chaud. Nous avons ajouté l'amygdaline successivement en petites

doses, jusqu'à ce que, par l'addition de la dernière, il n'y eût plus d'odeur d'acide hydrocyanique à remarquer. Après avoir ajouté de l'amygdaline, dans l'espace de huit jours, environ dix fois le poids de l'émulsine, toute décomposition parut cesser. L'odeur disparut parfaitement par l'évaporation de la liqueur à une chaleur très douce, et finalement nous avions ce liquide d'une consistance sirupeuse et d'une saveur franchement sucrée ; la quantité du résidu desséché s'éleva au moins au quadruple de l'émulsine employée.

Cette expérience a été répétée avec le plus grand soin et la production de sucre était constamment le résultat de cette décomposition singulière. En abandonnant le résidu sirupeux pendant quelque temps à l'évaporation spontanée, il s'y forma de petits cristaux durs, et il paraît ainsi que l'espèce de sucre produite dans ces circonstances n'était autre chose que du sucre de canne ordinaire. Lorsque le résidu fut redissous dans l'eau et mêlé à du ferment, il se mit à fermenter violemment, et la liqueur fermentée nous donna de l'alcool par distillation. La fermentation de ce dernier suffit pour mettre hors de doute la production ou la séparation du sucre.

Mais, outre le sucre, il se produit encore une autre substance, peut-être même deux, sur la nature desquelles nous n'avons pas pu nous éclairer suffisamment.

Le liquide restant, après la destruction du sucre par la fermentation, réagit fortement acide, et cette réaction n'est pas due à la présence de l'acide acétique ou d'un autre acide volatil ; en le concentrant tant soit peu, l'alcool en précipite des flocons blancs épais. Ces flocons ne sont point de l'émulsine, car, dissous dans l'eau, ils ne produisirent pas d'action sur l'amygdaline : c'est avec la

gomme qu'ils présentent le plus d'analogie. Nous croyons devoir considérer cette substance comme de l'émulsine modifiée. La petite quantité d'émulsine qui est nécessaire en proportion, pour provoquer la décomposition de l'amygdaline, dans les produits cités, de même que toute la marche de cette décomposition, fait voir qu'il ne s'agit pas ici d'une action chimique ordinaire; elle présente une certaine analogie avec l'action du ferment sur le sucre, que M. Berzélius attribue à une force particulière nommée catalytique.

De nouvelles recherches, faites avec exactitude sur l'émulsine et sur les autres produits de l'amygdaline, outre l'acide hydrocyanique, l'hydrure de benzoïle et le sucre, pourront seulement nous développer amplement cette décomposition. Ces recherches nous ont présenté plus de difficultés que nous ne leur en supposions d'abord; de sorte qu'il a fallu nous contenter de la publication de ce que nous avons trouvé pour engager, peut-être, par là d'autres chimistes à s'occuper du même sujet.

Suivant sa composition, l'amygdaline renferme les principes constituans de

		N	C	H	O
2 at.	d'acide hydrocyanique....	2	2	2	»
2	d'huile d'amandes amères..	»	28	24	4
1	de sucre................	»	6	10	5
2	d'acide formique........	»	4	4	6
7	d'eau...................	»	»	14	7
		N^2	C^{40}	H^{54}	O^{22}

On sait qu'en distillant les feuilles du laurier-cerise, on obtient une essence et de l'eau, contenant la même

quantité d'acide hydrocyanique et d'hydrure de benzoïle que celle des amandes amères : nous étions donc naturellement conduits à examiner si ces produits y étaient renfermés sous une forme analogue. A cet effet, nous avons fait digérer dans l'alcool une quantité considérable de feuilles non coupées, ayant soin de faire bouillir ensuite le mélange. Nous obtinmes une solution verte, tandis que les feuilles devinrent brunes. Par la distillation, la liqueur alcoolique a fourni un produit sentant l'acide hydrocyanique ; mais nous n'avons pas réussi à obtenir des cristaux d'amygdaline. En évaporant la décoction alcoolique jusqu'à expulsion complète de l'alcool, et la mêlant ensuite à une émulsion d'amandes douces, il se manifesta aussitôt l'odeur d'acide hydrocyanique et la distillation donna de l'hydrure de benzoïle et de l'acide hydrocyanique. Cette expérience rend l'existence probable de l'amygdaline dans les feuilles du laurier-cerise ; mais c'est à de nouvelles recherches à nous éclairer sur la matière de laquelle dépend sa décomposition.

La formation de l'huile éthérée de moutarde se trouve dans un rapport très intime avec celle de l'huile d'amandes amères. On sait que la graine, dépouillée de son huile grasse, ne possède pas d'odeur, que la présence de l'eau exerce une influence marquée sur sa production, que les graines, traitées par l'alcool, sont privées de la faculté de fournir de l'huile volatile. Il serait donc d'une grande importance d'en faire un examen plus spécial.

Nous croyons qu'il existe pour l'asparagine, la caféine, l'urée et les corps semblables, des substances qui se comportent avec eux d'une façon analogue à l'emulsine avec l'amygdaline. Tous ceux qui se sont déjà occupés de leur

préparation, ont certainement pu remarquer comme nous qu'en employant divers procédés de préparation ces substances disparaissent entre les mains, sans que leur présence puisse être prouvée dans l'un ou l'autre des produits obtenus à leur place.

Emploi d'un nouveau Médicament en place des Eaux distillées du Laurier-Cerise ou d'Amandes amères, proposé par

F. Wœhler et J. Liebig.

L'eau distillée des amandes amères et des feuilles du laurier-cerise est envisagée aujourd'hui comme un des médicamens les plus importans. Les médecins l'administrent dans un grand nombre de cas et l'emploient avec l'acide hydrocyanique. D'ailleurs, les médecins ont certains préjugés par rapport à l'identité de ces deux extraits, et il y en a surtout qui préfèrent l'eau du laurier-cerise à celle des amandes amères, comme étant plus constante dans son effet, et par conséquent dans sa composition. Mais ceci provient uniquement d'une différence que l'eau d'amandes amères acquiert seulement par le procédé avec lequel on l'a préparée.

Tout pharmacien qui s'est déjà occupé de la préparation de l'eau d'amandes amères, connaît les difficultés qui se présentent dans la distillation du son des amandes

amères avec l'eau. Par la première action de la chaleur, le son qui couvre le fond de l'alambic se gonfle en une masse d'une consistance d'empois, empêchant ainsi la communication de la chaleur aux couches supérieures. Ceci est même tel, que la partie inférieure devient brune et roussie, tandis que le liquide surnageant n'est pas encore en ébullition. Lorsqu'enfin, par une chaleur prolongée, les couches supérieures se sont mises à bouillir, les couches inférieures, ayant une température bien plus élevée, se mélangent aux supérieures et il en résulte une vaporification extrêmement violente de manière à faire monter subitement la masse. Les parties volatiles de l'eau distillée se dégagent en si grande quantité qu'on ne parvient pas à les condenser, même au moyen des meilleurs appareils réfrigérans : cela se voit aisément en ce que les vapeurs se laissent alors enflammer à l'embouchure du tuyau réfrigérant et brûlent avec une grande flamme éclatante. Toutes les expériences montrent que les premiers produits de la distillation sont les plus riches en acide hydrocyanique, et ce sont ceux qui, dans la plupart des cas, se perdent dans la préparation. MM. Robiquet et Boutron-Charlard ont fait voir, par leurs expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, p. 366), que la quantité de cyanogène ou d'acide hydrocyanique décroît à mesure que la distillation avance ; l'eau passant la première est incolore et claire et contient le plus d'huile ; celle qui vient plus tard est trouble et laiteuse et ne contient que peu d'huile. Ces chimistes ont observé que le dernier produit devient clair aussitôt qu'on le mêle avec le premier, renfermant beaucoup d'huile, et ceci semble prouver que l'acide hydrocyanique ou le corps cyanogéné,

qui constitue une partie de cette eau distillée, favorise à un haut degré la solubilité de l'huile dans l'eau.

C'est aussi l'absence de ce principe cyanogéné qui est cause que, dans beaucoup de pharmacies, l'eau d'amandes amères fraîchement préparée est trouble et laiteuse et a une saveur et une odeur de roussi.

On évite tous ces inconvéniens, si au lieu d'employer des amandes amères on prend des feuilles de laurier-cerise. La distillation s'opère avec celles-ci avec bien plus de facilité encore qu'avec d'autres eaux ; les feuilles sont d'une nature coriacée et n'empêchent aucunement l'échauffement de l'eau dans l'alambic. Les produits volatils et efficaces n'arrivent pas d'un seul coup et avant les vapeurs d'eau, mais simultanément avec ces dernières, dans le tuyau réfrigérant où ils se laissent condenser aisément. Mais lorsqu'on distille le son des amandes amères avec toute la précaution possible, et en évitant tout ce qui peut être défavorable à ses parties constituantes, par exemple au moyen de vapeur d'eau que l'on fait arriver dans l'alambic, dans le son humide, on obtient une eau distillée qui possède absolument les mêmes propriétés que celle que l'on a préparée avec les feuilles de laurier-cerise. Mais un appareil de cette espèce n'est guère à la disposition de tous les pharmaciens ; et en considérant cette circonstance, on aurait peu à objecter à la prédilection que les médecins ont pour l'eau de laurier-cerise : cette dernière la méritant sans doute, comme nous venons de le faire voir.

Mais les médecins sont entièrement dans l'erreur, s'ils cherchent cette différence, dépendant uniquement de la préparation, dans la différente composition des deux

eaux; s'ils croient, par exemple, que l'eau de laurier-cerise renferme des parties dont manquent les amandes amères. Cette opinion est pourtant fort répandue. Or, lorsque deux matières, soumises aux actions décomposantes les plus variées, fournissent dans toutes les circonstances les mêmes produits, il faut en conclure que les substances d'où elles ont pris naissance sont identiques. En décomposant par le chlore deux solutions aqueuses saturées d'huile d'amandes amères ou de laurier-cerise, on obtient des deux côtés de l'acide benzoïque, et les produits de décomposition, formés par l'action du chlore sur la cyanogène ou l'acide hydrocyanique. Quand on évapore les deux dissolutions avec un excès d'acide hydrochlorique on obtient de l'acide amandique et du chlorure d'ammonium. Décomposées par de la potasse, ces solutions donnent, l'une et l'autre, les mêmes quantités de benzoïne et de cyanure de potassium. C'est ainsi qu'elles se comportent de la même manière dans toutes les circonstances, quelles que soient les matières avec lesquelles on les met en contact. Les eaux obtenues par distillation, telles qu'on les prépare directement, au moyen des amandes amères ou de feuilles de laurier-cerise, se comportent absolument comme les solutions de l'huile dans l'eau, pourvu que l'une et l'autre soient parfaitement saturées d'huile.

L'identité des deux eaux distillées admise comme positive, il s'agit maintenant de deux questions non moins importantes. Pour préparer ces eaux, la pharmacopée prescrit des quantités déterminées de feuilles de laurier-cerise ou d'amandes amères; mais on ignore absolument si la proportion des principes efficaces, dans les feuilles

de laurier-cerise, est toujours la même dans toutes les saisons, et l'on sait avec certitude que depuis l'époque où l'huile d'amandes amères est devenue un objet de commerce, comme article de parfumerie, et que par conséquent les amandes amères sont devenues plus rares et plus chères, on les trouve souvent falsifiées de noyaux de pêches ou d'amandes douces. Cette fraude va même si loin, que l'on trouve quelquefois dans une livre d'amandes amères de deux à six onces d'amandes douces. Voilà donc encore une nouvelle cause de la différence en matière efficace de l'eau distillée d'amandes amères, préparée à diverses époques et à différens endroits. Déjà cette circonstance devrait proprement engager, toute seule, à abandonner l'eau d'amandes amères comme médicament. Mais il y a encore d'autres circonstances à considérer dans ces deux eaux qui doivent affaiblir la conviction de la constance de leur efficacité.

On sait communément que la quantité de cyanogène ou d'acide hydrocyanique décroît à mesure que les eaux deviennent plus âgées, et que cette altération a lieu tant dans des vases hermétiquement fermés que dans des vases qui se trouvent de temps à autre en contact avec l'air. Geiger obtint, par exemple (*Annales de Pharmacie*, tom. XIII, p. 201 et 207), de trois onces d'eau d'amandes amères nouvellement préparée 16 $\frac{1}{10}$ grain de cyanure d'argent, tandis qu'au bout de trois semaines la même quantité d'eau ne lui en donna que 14 3/4. Nous avons obtenu de trois onces d'eau d'amandes amères distillée, quatre mois après sa préparation, seulement 9 1/2 gr. de cyanure d'argent, et de la même quantité d'eau de

liquide absolument de la même force ou de la même teneur en acide hydrocyanique et en huile volatile d'amandes amères que l'*aqua amygdalarum amararum* de la pharmacopée prussienne. Nous avons la conviction que, sous cette forme, le médicament peut s'obtenir partout de la même qualité et de la même efficacité. Les médecins, que nous invitons à faire des expériences comparatives, vu l'importance du sujet, pourront, à ce qu'il nous semble, compter sur une efficacité constante dans toutes les circonstances.

D'ailleurs, l'émulsion des amandes étant sujette à s'altérer, nous ne pensons pas qu'il puisse être avantageux de préparer ce médicament en réserve, par le procédé indiqué; au contraire, il nous semble être bien plus convenable de le faire préparer fraîchement, d'après l'ordonnance du médecin, ce qui peut se faire dans quelques minutes. Si le médecin veut donc ordonner 1 once d'eau d'amandes amères ou de laurier-cerise, il se servirait de la recette suivante :

P. amygdal amar. ʒij
fiat emuls . . . . l. a.
colatura. . . . . . ℥j
inh. solve
amygdalin. gr. 17

En comparant la proportion en acide prussique de l'eau d'amandes amères ou de laurier-cerise nouvellement préparée avec celle de l'acide prussique ordinaire des pharmaciens, on reconnaît de suite la cause de l'effet infiniment plus énergique de la première. Dans 1 once des deux eaux fraîchement préparées, il se trouve un

peu plus de 1 grain d'acide prussique anhydre, et aucun médecin n'hésite à donner une pareillle dose au malade. Mais l'acide prussique de la pharmacopée prussienne ne contient, pour 1 once, que tout au plus 2 grains d'acide prussique anhydre, et tous les médecins balancent à prescrire dans une mixtion plus de 18 à 20 grains de cet acide, tandis qu'ils sont habitués à ordonner, sans préjudice, dix à douze fois autant dans l'eau du laurier-cerise ou des amandes amères.

Action de l'Alcool Nitrique sur l'Iode et le Brôme, et de l'Hydrate de Méthylène Nitrique sur les mêmes corps;

PAR M. G. AIMÉ.

Quand on verse dans un flacon parties égales d'alcool et d'acide nitrique, les deux liquides ne tardent pas à agir l'un sur l'autre, et l'action est d'autant plus vive qu'ils sont plus concentrés.

Si pendant que la réaction a lieu on projette des fragmens d'iode dans le flacon, on remarque qu'ils disparaissent presque instantanément; et dès que l'opération est terminée, on aperçoit au fond du vase quelques gouttes d'un liquide huileux, ordinairement coloré en vert ou en rouge, si l'iode est en excès.

Le meilleur moyen de se procurer ce liquide consiste à prendre un flacon à l'émeri, fermé imparfaitement et de manière à permettre à une partie du gaz qui se forme dans l'intérieur de s'échapper par le goulot, et à y placer

de l'alcool absolu, contenant le quart de son poids d'iode et à peu près autant d'acide nitrique concentré. Si au bout de deux jours la réaction a commencé, ce qu'il est facile de constater par la décoloration de l'alcool, on laisse continuer l'expérience pendant sept à huit jours. Si, au contraire, il ne s'est rien passé, on ajoute une nouvelle quantité d'acide.

Depuis le commencement jusqu'à la fin de la réaction il se dégage des bulles de gaz formées, en grande partie, de protoxide d'azote, provenant de la décomposition de l'acide nitrique.

L'opération étant achevée, tout l'iode a disparu, et à sa place se trouve un liquide huileux qu'il est facile d'enlever au moyen d'une pipette.

Ce produit n'est pas un composé simple, il renferme au contraire de l'alcool, de l'acide nitrique et de l'éther nitreux. Pour le débarrasser de ces substances étrangères, on peut le distiller sur du carbonate de chaux et du chlorure de calcium.

L'ébullition commence à 25° et continue jusqu'à 115°; vers cette époque, la décomposition commence à avoir lieu, comme l'indique la coloration en rouge provenant de l'iode mis à nu.

Les premières parties recueillies, contiennent de l'éther nitreux en quantité assez notable, les dernières n'en contienneut plus que des traces.

On peut se débarrasser en partie de l'éther nitreux que ce liquide renferme, en l'agitant dans trente fois son volume d'eau, et en l'y laissant séjourner pendant plusieurs jours.

La potasse transforme ce composé en iodoforme ; l'a-

cide sulfurique le décompose, et l'iode est mis à nu; il dissout bien le brôme, l'iode, le chlore. Son odeur rappelle celle du chloral; l'alcool, l'hydrate de méthylène le dissolvent en quantité assez considérable. Abandonné dans de l'eau, il donne de petits cristaux en aiguilles à la surface de contact des deux liquides. Le brôme, placé dans les mêmes circonstances, produit des phénomènes du même genre : seulement, pendant la réaction il y a dégagement de deutoxide d'azote.

Action de l'hydrate de méthylène et de l'acide nitrique sur l'iode et le brôme.

L'acide nitrique n'agit point à froid sur l'hydrate de méthylène; à chaud même, il n'agit que difficilement. Il ne doit donc pas paraître surprenant que les phénomènes analogues aux précédens ne se produisent pas avec la même facilité.

En abandonnant pendant long-temps de l'iode dans un mélange d'acide nitrique et d'hydrate de méthylène, il se produit des cristaux jaunes. Le brôme, au contraire, fournit un liquide lourd et huileux. N'ayant pas obtenu de ces substances en quantité assez considérable pour les étudier, je n'ai pu en faire l'analyse. Cependant, je suis porté à les regarder comme analogues au chloral; et comme ce dernier peut être considéré comme formé d'acide acétique oxidé et de chlore, je pense qu'ils sont formés d'acide formique oxidé et d'iode ou de brôme; car l'alcool, en s'oxidant, passe à l'état d'acide acétique, tandis que l'hydrate de méthylène, au contraire, se change en acide formique.

Huile chlorométhylique.

Ce composé se prépare d'une manière tout-à-fait analogue à celle que l'on suit pour obtenir l'huile chloroalcoolique. En distillant un mélange de peroxide de manganèse, d'acide hydrochlorique et d'hydrate de méthylène on obtient un liquide jaunâtre qui, lavé dans l'eau, devient incolore. Son odeur est désagréable et rappelle celle du bois de chêne; il ne brûle pas, sa saveur est acide.

J'ai cru devoir parler de ce corps parce que je le crois formé d'un composé analogue à ceux que j'ai signalés, et que je pense qu'en abaissant convenablement la température on pourra isoler ses principes et en reconnaître les propriétés. Je me propose d'ailleurs de revenir sur tout ce qui précède, quand je serai en position de le faire.

Sur l'Ether Chlorocyanique et le Chlorocyanate de Méthylène;

PAR M. G. AIMÉ.

Depuis quelques années, la chimie organique s'est enrichie de tant de corps nouveaux, qu'il sera bientôt impossible de se rappeler tous les mots plus ou moins bizarres créés pour les désigner.

Il serait donc à désirer que de nouvelles lois vinssent modifier la nomenclature et représenter dans plusieurs

cadres l'ensemble de ces corps et les rapports qui les unissent. La chimie organique présenterait alors tous les avantages de la chimie minérale.

Je ne veux cependant pas établir en principe que l'importance d'un composé dépend entièrement du rôle qu'il peut jouer dans la théorie : car l'industrie ou la médecine peuvent quelquefois lui trouver de l'intérêt ; mais cette considération, ce me semble, n'est pas d'une grande valeur, surtout quand on voit des corps qui, après bien des épreuves, n'ont cependant conduit à aucun résultat.

Il est certains corps qui, sans utilité pour la pratique ou la théorie, telle qu'elle est envisagée jusqu'à présent, méritent de fixer l'attention des chimistes par la singularité de leurs propriétés. C'est par l'étude de ces corps remarquables que l'on pourra espérer découvrir la loi des forces suivant lesquelles les corps réagissent les uns sur les autres à des distances insensibles, et de pouvoir par là prédire quel genre d'action deux corps mis en contact pourront exercer l'un sur l'autre.

Les composés que je présente ici ne conduisent, il est vrai, à aucune loi originale, ils n'appartiennent même pas à une nouvelle classe de corps : cependant, leurs propriétés sont assez saillantes pour être signalées, et c'est pourquoi j'ai cru devoir les consigner dans ce journal.

Ether chlorocyanique.

En faisant arriver un courant de chlore sec dans de l'alcool absolu contenant du cyanure de mercure, et en recueillant dans un tube en U, refroidi, le produit qui distille, à cause de la chaleur produite par l'action du

chlore sur le cyanure, on obtient un mélange d'alcool et d'un liquide éthéré que l'on peut séparer en étendant d'eau la liqueur obtenue. Ce nouveau liquide est plus lourd que l'eau, sa densité est représentée par 1,12, il bout à une température inférieure à 50°; il brûle avec une flamme pourpre dont la vapeur précipite le nitrate d'argent; l'alcool et l'éther le dissolvent; l'eau le précipite de la dissolution de l'alcool; l'hydrate de méthylène le dissout aussi; l'ammoniaque liquide le décompose sur-le-champ avec dégagement de gaz.

La dissolution dans l'alcool se détruit au bout de vingt-quatre heures, et on obtient pour résidu une substance cristalline qui se dissout très bien dans l'eau.

Chauffé avec l'eau, il se décompose facilement; sa décomposition peut même aussi avoir lieu à la température ordinaire; son odeur est analogue à celle du chlorure de cyanogène; il irrite fortement les yeux, sa saveur est presque comparable à celle de l'acide hydrocyanique.

Ce nouveau liquide est composé de chlorure de cyanogène et d'éther; sa formule est représentée par

$$C^2 Az\ Ch + C^8 H^8 + H^2 O.$$

On peut donc conclure de ces expériences que le chlorure de cyanogène est un acide, puisqu'il peut entrer en combinaison avec l'hydrogène bicarboné.

L'iode et le brôme, substitués au chlore, ne donnent pas de composé analogue.

Chlorocyanate de méthylène.

L'analogie de l'alcool avec l'esprit de bois faisait pré-

voir l'existence d'un chlorocyanate de méthylène, c'est ce que l'expérience a confirmé.

En faisant arriver du chlore dans de l'esprit de vin, contenant du cyanure de mercure et en chauffant légèrement, on obtient un composé analogue au précédent.

Sa densité est représentée par 1,25, il bout au dessous de 50°, il brûle avec une flamme rouge, colorée en vert sur les bords. L'ammoniaque le détruit sur-le-champ et l'eau le décompose en quelques jours; sa formule est représentée par

$$C^4 Az Ch + C^4 H^4 + H^2 O;$$

son action sur l'économie est semblable à celle du composé précédent; il existe entre ces deux éthers et l'éther chloroxocarbonique une grande analogie, et ce rapprochement seul suffit pour donner de l'importance à ces nouveaux composés.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	759,08	+ 5,9		759,16	+ 7,9		759,10	+ 9,1		761,51	+ 6,8		+ 9,1	+ 5,1	Couvert.	S.
2	764,93	+ 4,0		765,40	+ 6,5		765,02	+ 7,0		765,52	+ 4,6		+ 7,5	+ 2,0	Brouillard.	S. S. E.
3	766,58	+ 1,2		766,49	+ 1,7		765,48	+ 5,6		766,18	+ 1,7		+ 5,7	+ 0,5	Quelques nuages.	N. E.
4	766,92	+ 0,6		766,69	+ 3,3		765,89	+ 4,1		766,50	+ 0,6		+ 4,6	— 0,4	Beau.	E. S. E.
5	767,53	— 1,2		767,14	+ 1,2		766 48	+ 2,4		767,42	— 0,7		+ 2,4	— 2,4	Serein.	S. E.
6	768,37	— 2,7		768,21	+ 0,2		767,31	+ 1,3		767,75	— 1,9		+ 1,3	— 3,8	Serein.	E. S. E.
7	768,04	— 2,4		767 56	+ 1,9		766,85	+ 4,6		767,00	— 0,6		+ 4,8	— 5,0	Beau.	S. S. E.
8	767,14	0,0		766,89	+ 4,8		766,27	+ 6,5		766,71	+ 3,4		+ 6,7	— 2,6	Serein.	S.
9	768,66	+ 5,0		768,06	+ 7,2		765,09	+ 7,6		766,76	+ 6,2		+ 7,6	+ 2,7	Couvert.	S.
10	762,67	+ 3,4		760,94	+ 7,5		759,63	+ 9,8		758,53	+ 8,7		+10,4	+ 1,9	Très-nuageux.	S. E.
11	752,40	+ 7,2		749,01	+10,5		746,09	+10,3		744,45	+ 8,3		+11,9	+ 6,3	Couvert.	S.
12	749,43	+ 5,8		750,77	+ 7,7		751,09	+ 7,2		748,40	+ 6,2		+ 9,0	+ 3,9	Très-nuageux.	O. S. O.
13	747,15	+10,3		746,97	+12,9		745,37	+12,1		743,52	+10,3		+12,9	+ 5,3	Nuageux.	S. O.
14	743,82	+ 6,5		745,60	+ 6,6		745,60	+ 8,6		749,82	+ 6,1		+ 8,8	+ 5,9	Pluie.	S. O.
15	758 77	+ 5,9		760,66	+ 6,1		761,25	+ 7,8		764,12	+ 3,2		+ 8,1	+ 5,0	Brouillard.	N. N. O.
16	766,06	+ 3,0		765,93	+ 9,4		764,97	+11,2		765,81	+ 8,3		+11,2	+ 1,1	Quelques nuages.	S. S. E.
17	766,76	+ 9,4		766,93	+11,6		767,11	+10,2		766,58	+ 6,4		+11,6	+ 6,8	Couvert.	S. S. O.
18	761,59	+ 7,3		759,50	+ 9,9		757,38	+10,4		755,27	+ 7,8		+11,0	+ 6,2	Beau.	S.
19	755,07	+ 7,7		753,49	+10,7		750,75	+11,6		746,70	+12,1		+12,2	+ 5,1	Couvert.	S. S. O.
20	745,26	+ 6,9		749,79	+ 9,0		753,35	+ 8,9		757,28	+ 5,4		+11,9	+ 6,8	Nuages.	O. N. O.
21	754,40	+ 7,7		752,17	+ 9,6		752,30	+11,5		754,54	+ 8,0		+11,9	+ 3,8	Couvert.	S. O.
22	758,77	+ 8,0		759,01	+10,2		759,73	+ 9,3		761,38	+ 6,1		+10,5	+ 6,0	Nuageux.	O.
23	756,88	+ 5,7		753,35	+ 7,0		747,51	+ 8,5		746,20	+ 6,3		+10,0	+ 3,9	Pluie.	S. S. O.
24	750,19	+ 3,0		752,58	+ 4,7		753,53	+ 5,7		756,43	+ 2,0		+ 5,8	+ 1,7	Couvert.	O. N. O.
25	757,76	+ 2,0		758,57	+ 4,1		758,41	+ 4,4		760,25	+ 1,2		+ 4,9	0,0	Couvert.	N, N. O.
26	761,12	+ 1,5		761,71	+ 3,2		760,18	+ 3,8		760,94	+ 0,8		+ 4,0	— 0,2	Couvert.	N. N. O.
27	759,80	+ 1,2		758,96	+ 3,4		758,06	+ 2,6		756,79	+ 1,2		+ 3,6	— 1,0	Couvert.	O. S. O.
28	757,36	+ 1,2		757,53	+ 3,1		756,97	+ 4,0		758,53	0,0		+ 4,0	+ 0,2	Couvert.	E. N. E.
1	765,99	+ 1,4		765,65	+ 4,2		764,71	+ 6,8		765,39	+ 3,6		+ 7,2	+ 0,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	754,63	+ 7,0		754,86	+ 9,4		754,30	+ 9,8		754,19	+ 7,4		+10,9	+ 5,2	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,326
3	757,03	+ 3,8		756,73	+ 5,7		755,84	+ 6,2		756,88	+ 3,2		+ 6,8	+ 1,8	Moyennes du 21 au 28.	Terrasse 7,408
	759,36	+ 4,1		759,25	+ 6,5		758,46	+ 7,7		758,96	+ 4,8		+ 8,4	+ 2,5	Moyenne du mois + 5,4.	

Remarques sur un article de M. John Davy, M. D. F. R. S., inséré dans le Edinb. new philos. Journal april-jule 1834; touchant la prétendue Propriété de l'Étain de préserver le Fer d'Oxidation dans l'eau de la mer;

PAR M. A. VAN BECK.

Il y a quelque temps que parcourant le *Edinb. new philos. journal*, 1834, j'y trouvai un article de M. John Davy, M. D. F. R. S., daté de Malte, contenant quelques observations sur une note faisant partie de mon écrit, « sur un phénomène extraordinaire concernant « l'influence continue qu'exerce le contact de métaux « hétérogènes sur leurs propriétés chimiques, long- « temps après que ce contact a cessé, » inséré dans le XXXVIIIe volume, page 49, des *Annales de Chimie et de Physique*, par MM. Gay-Lussac et Arago, dans laquelle je croyais devoir fixer l'attention sur une erreur commise par le célèbre chimiste anglais sir Humphry Davy, dans la *Bakerian lecture*, du 8 juin 1826. « On the relation of electrical and chemical changes, » *Philos. Trans.* 1826, lorsqu'il cite l'étain comme préservatif pour l'oxidation du fer des chaudières par l'eau de mer, dans les bateaux à vapeur. Des expériences décisives m'ayant appris que l'étain, bien loin de préserver dans ce cas le fer, est au contraire préservé par ce dernier métal, et qu'ainsi un morceau d'étain, placé dans

l'intérieur d'une chaudière à vapeur, contenant l'eau de mer, au lieu d'empêcher l'oxidation du fer, devra, au contraire, puissamment contribuer à sa prompte corrosion et augmenter ainsi les dangers d'explosion, tandis que le zinc, jouissant éminemment de la propriété de préserver le fer d'oxidation dans l'eau de mer, devra seul être employé dans ce cas.

M. John Davy, dans son article sus-mentionné, intitulé « Some observations on a note of M. A. Van Beck, pur- « porting to point out an error, in the Bakerian lecture « of the late sir Humphry Davy. — On the relation of « electrical and chemical changes, » s'efforce à défendre l'opinion de feu son célèbre frère, contre mes remarques, et à prouver que j'ai eu tort.

Lisant et relisant cet article écrit contre moi, avec toute la modération et l'honnêteté qui caractérisent le savant vraiment civilisé, je me fis un devoir d'examiner incessamment, de nouveau, scrupuleusement, la question et de faire, en tout cas, connaître au public les résultats de mes nouvelles recherches, en avouant franchement si j'aurais eu tort.

Etant moi-même un admirateur zélé des mérites distingués de feu sir H. Davy, dont j'ai même tâché efficacement d'introduire, parmi mes compatriotes, les belles découvertes dans leur intéressante application à la navigation, ce ne fut nullement un esprit de critique, guidé par de vagues soupçons, qui me dicta la note en question; mais je me croyais obligé de prévenir ceux qui, s'appuyant sur l'autorité de sir H. Davy, voudraient se servir d'étain au lieu de zinc, pour empêcher l'oxidation des chaudières à vapeur par l'eau salée.

Afin d'éclaircir de nouveau le point en question, j'in-stituai la série suivante d'expériences :

1° Une plaque de fer de 65 millim. carrée, placée dans un verre cylindrique, contenant environ un demi-litre d'eau de mer, fut promptement corrodée après quarante-deux jours; toute la surface de la plaque étant fortement oxidée, une couche épaisse d'oxide couvrait le fond du vase;

2° Une semblable plaque de fer, à laquelle j'avais fait attacher un petit morceau d'étain poli de 23 millim. carrée, fut placée, pendant le même temps, dans une même quantité d'eau de mer; bientôt le fer éprouva une forte oxidation, l'eau fut teinte en rouge par l'oxide de fer qui augmentait chaque jour et formait, comme dans l'expérience précédente, une couche épaisse au fond du vase, tandis que l'étain, autant que l'on peut en juger par les parties de ce métal qui n'étaient pas couvertes d'oxide de fer précipité, semblait avoir conservé son poli.

Après quarante-deux jours, la quantité d'oxide de fer déposée au fond du vase égalait au moins celle de la première expérience.

3° Une plaque d'étain de 65 millim. carrée, à laquelle fut attaché un petit morceau de fer de 23 millim. carré, exposée à l'action de l'eau de mer, comme dans les expériences précédentes, le fer fut promptement oxidé, tandis que la plaque d'étain conservait constamment son poli. On n'apercevait aucune trace d'oxide d'étain dans le vase, tandis que la quantité d'oxide de fer provenant du petit morceau de fer, fut plus que double de celle obtenue du beaucoup plus grand morceau de ce métal de la première expérience.

4° Une combinaison d'étain et de fer, parfaitement égale à celle de l'expérience précédente, mais dont le contact immédiat des métaux était empêché par une mince plaque de mica, placée entre deux, fut exposée de la même manière à l'eau de mer. L'étain fut attaqué, tandis qu'après quatorze jours, le fer n'avait encore éprouvé qu'une faible oxidation.

5° Une combinaison parfaitement égale d'étain, de mica et de fer, mais dont les deux métaux étaient mis en rapport par un mince fil de platine recourbé, fut placée dans l'eau de mer; le fer fut promptement oxidé, et quatorze jours après l'expérience le vase contenait déjà une quantité notable d'oxide de fer. L'oxidation du fer cependant ne semblait pas avoir lieu d'une manière aussi énergique que dans la troisième expérience.

6° Une plaque d'étain poli exposée à l'eau de mer montrait promptement des signes manifestes d'oxidation, principalement sur les petites aspérités que présentait la surface supérieure de la plaque, placée dans le fluide, obliquement contre les parois du vase.

7° Une plaque de fer de 65 millim. carré, en contact avec une petite surface de zinc de 23 millim. carré, fut constamment préservée d'oxidation dans l'eau de mer, aux dépens du zinc, qui éprouvait une forte corrosion.

Les résultats de ces expériences sont en pleine harmonie avec ceux que j'avais obtenus précédemment. La seconde expérience montre que le fer qui étant seul exposé à l'eau de mer, suivant la première expérience, éprouve une prompte et forte corrosion, n'en est nullement préservé par le contact de l'étain, tandis qu'il est prouvé, par la troisième expérience, qu'au contraire l'étain qui,

à lui seul, est de même légèrement oxidé par l'eau de mer, comme le montre la sixième expérience, en est parfaitement préservé par le contact du fer. La septième expérience, enfin, nous fait voir la propriété éminente dont jouit le zinc, de préserver le fer de toute oxidation dans l'eau de mer.

Je ne puis par conséquent rétracter la moindre partie de mes assertions contenues dans la note en question, étant de nouveau intimement persuadé que l'étain ne peut servir comme préservatif pour l'oxidation du fer des chaudières à vapeur par l'eau de mer; tandis que le zinc répond parfaitement à ce but. Mais j'allais plus loin, en soutenant que l'étain en contact avec les chaudières, en favorisant la prompte corrosion du fer, contribuerait puissamment à augmenter le danger. Ce fait, je pense, est également mis hors de doute par le résultat de mes expériences. Quand la comparaison de la première et de la seconde expérience pourrait encore laisser quelque doute à ce sujet, la grande quantité d'oxide de fer provenant de la petite surface de fer en contact avec l'étain, dans la troisième expérience, en comparaison de la quantité incomparablement moindre de cet oxide, obtenue dans le même temps et dans les mêmes circonstances des surfaces beaucoup plus grandes des deux premières expériences, montre évidemment l'effet nuisible de l'étain à cet égard.

La quatrième expérience prouve d'une manière évidente l'influence puissante du contact dans l'acte de préservation réciproque des métaux; mais nous apprenons, en même temps, que cette influence est bornée au fait d'une communication électrique entre les métaux; de

sorte qu'à proprement parler, le contact immédiat des métaux n'est pas exclusivement nécessaire à leur préservation, mais qu'il suffit qu'une communication électrique soit établie entre eux, comme le montre la cinquième expérience, dans laquelle la préservation de l'étain par le fer, séparés par le mica, fut en grande partie rétablie par un arc métallique joignant les deux métaux.

M. John Davy, en avouant toutefois la propriété éminente du zinc de préserver le fer d'oxidation par l'eau de mer, demande si, en préservant de cette manière les chaudières des bateaux à vapeur, il ne pourrait pas être question de danger provenant d'un mélange de gaz hydrogène avec la vapeur? Je réponds que, quand même la quantité de ce gaz ne serait pas toujours très petite, vu que s'échappant de temps en temps avec la vapeur, il ne peut jamais s'accumuler indéfiniment, le gaz hydrogène, même en grande quantité inclus dans une chaudière à vapeur, ne m'y semble pas plus à craindre que dans chaque gazomètre bien clos, et ne peut, dans nul cas, par son mélange avec la vapeur, donner lieu à une explosion. Il est vrai, la triste expérience a souvent appris que, lorsque les parois ou le fond de la chaudière à vapeur sont devenus incandescens à défaut d'eau, une explosion peut avoir lieu; mais, dans ce cas, c'est le subit accroissement de tension de la vapeur qui en est la cause, et certes alors la présence d'un gaz inflammable n'est pas nécessaire pour causer de grands malheurs.

Je suis, au contraire, parfaitement de l'avis de M. John Davy, que la préservation du fer des chaudières à vapeur, dans lesquelles on fait usage d'eau de mer, n'est pas absolument nécessaire, vu que l'oxidation du fer n'a plus

lieu, lorsque l'eau de mer est en ébullition. Cette oxidation ne semblant pas avoir lieu par suite d'une décomposition de l'eau de mer, mais simplement par l'oxigène de l'air, que cette eau tient toujours en dissolution; car l'oxidation cesse d'avoir lieu dès que l'eau de mer est privée de tout l'air qu'elle contient, au moyen d'une machine pneumatique ou par ébullition. Il m'est néanmoins difficile de concevoir comment M. John Davy trouve dans cette circonstance, qu'il semble regarder comme une particularité, l'explication satisfaisante du résultat d'une expérience qui, étant parfaitement d'accord avec mes expériences citées, lui semblait en pleine contradiction avec les résultats qu'il avait précédemment obtenus. Dans cette expérience, il vit à son grand étonnement que le fer en contact avec l'étain fut oxidé dans l'eau de mer, tandis qu'au contraire il semblait résulter de ses expériences galvanométriques répétées que l'étain, dans ce fluide, avait dû préserver le fer d'oxidation. Je ne puis, au surplus, avouer ce que dit M. John Davy à cette occasion, que le fer, placé dans l'eau de mer, se trouverait dans les mêmes circonstances qu'un morceau de ce métal exposé à l'action d'un air humide ou de vapeurs acides, ajoutant que, dans ce cas, le contact d'un métal plus positif, comme le zinc, ne suffit de même pas pour préserver complétement le fer d'oxidation. Je ne puis réellement partager cette opinion, 1° parce que mes expériences sus-mentionnées m'ont appris qu'un métal indubitablement plus positif que le fer (le zinc) est en état de préserver complétement ce métal d'oxidation dans l'eau de mer, et 2° parce que le cuivre, dont l'oxidation dans l'eau de mer procède d'une manière analo-

gue à celle du fer, en est de même complétement préservé par le contact d'un métal plus positif (le zinc ou le fer). Le célèbre sir H. Davy avait déjà reconnu que l'oxidation du doublage en cuivre des vaisseaux dans l'eau de mer n'arrive pas par suite d'une décomposition de ce fluide, mais par l oxigène de l'air contenu dans l'eau, en combinaison avec l'acide carbonique, également absorbé, et que l'oxidation du cuivre cesse d'avoir lieu quand l'eau de mer est privée de ces gaz, au moyen d'une machine pneumatique, ou simplement par ébullition.

M. John Davy, s'efforçant principalement à défendre sa thèse contre moi, par des vues théoriques fondées sur le rapport électrique mutuel du fer et de l'étain, assure que ses expériences galvanométriques lui ont constamment appris que, dans les acides dilués, comme dans les solutions alcalines et dans l'eau de mer, l'étain est toujours positif par rapport au fer, et que par conséquent le fer, dans ces fluides, doit être préservé d'oxidation par l'étain.

N'étant précédemment pas dans le cas de pouvoir instituer ces recherches, à défaut d'un galvanomètre assez sensible, je désirais maintenant, vivement constater ce fait.

Je dois convenir qu'en effet, il me semblait d'abord que M. John Davy avait raison, car je vis, à ma grande surprise, la déviation des aiguilles astatiques de mon galvanomètre, au moment de l'immersion de l'étain et du fer dans l'eau de mer, avoir lieu dans un sens qui indiquait un rapport électrique positif de l'étain à l'égard du fer.

C'est principalement à la sagacité de mon ami, M. Gr

J. Mulder, chimiste distingué de Rotterdam, auquel je communiquai mes expériences et mes doutes à ce sujet, que je dois l'éclaircissement de cette contradiction apparente entre la théorie indiquée par les observations galvanométriques et mes expériences directes sur la préservation des métaux dans l'eau de mer.

En prolongeant l'expérience galvanométrique avec le fer et l'étain, dans de l'eau de mer, pendant un temps plus ou moins long, on voit constamment que les aiguilles, après avoir indiqué, par leur déviation, l'état électrique positif de l'étain, par rapport au fer, au moment de l'immersion, prennent bientôt une marche rétrograde et passant par le zéro de l'échelle, indiquent d'une manière évidente que le fer est devenu positif par rapport à l'étain.

Les recherches galvanométriques nous ont appris que de deux métaux immergés dans un fluide, celui des deux qui subit la plus forte oxidation est toujours dans un état électrique positif par rapport à l'autre qui est moins attaqué. Appliquant ce principe à l'étain et au fer ou à l'acier plongés dans l'air atmosphérique, l'étain doit être indubitablement positif, par rapport au fer; car étant tous les deux parfaitement polis, l'étain acquiert presque immédiatement un aspect terne et est bientôt couvert d'une légère couche d'oxide, tandis que le fer ou l'acier conserve encore long-temps parfaitement son poli.

Ce rapport électrique mutuel de deux métaux une fois établi dans l'air atmosphérique subsiste encore pendant un temps plus ou moins long, après leur immersion dans l'eau de mer, en conséquence d'une propriété singulière

que semblent posséder tous les métaux, de conserver pendant un certain temps l'électricité qu'ils ont précédemment acquise.

J'ai découvert ce fait intéressant en 1828, faisant des expériences sur la préservation du cuivre par le fer dans l'eau de mer, et c'est dans l'article qui en contient la communication que se trouve la note en question (1).

Après quelque temps cependant, la relation électrique entre ces métaux change complétement : le fer éprouvant dans l'eau de mer une oxidation beaucoup plus forte que l'étain, devient bientôt positif par rapport à ce dernier métal, et ce rapport électrique positif du fer augmente avec l'oxidation progressive de ce métal.

Le temps pendant lequel le fer conserve son électricité négative par rapport à l'étain, après l'immersion des deux métaux dans l'eau de mer, semble dépendre de la qualité de ce métal, de l'état plus ou moins poli de sa surface et de la température de l'eau de mer.

Une surface de fer bien polie conserve long-temps son rapport électrique, à l'égard de l'étain, qu'elle a primitivement acquise dans l'air et semble résister puissamment à l'oxidation énergique qu'elle devra bientôt subir dans l'eau de mer.

Ce phénomène ne dure ordinairement que quelques minutes ; cependant dans une expérience faite à une basse température, avec un morceau d'acier bien poli, je vis s'écouler environ une demi-heure avant que les aiguilles de mon galvanomètre fussent retournées.

---

(1) M. A. de La Rive a découvert un fait analogue par une autre voie.

Le degré de pureté de l'étain ne semble point avoir d'influence sur ces phénomènes.

Il me paraît maintenant évident que M. John Davy, dans ses recherches galvanométriques, s'est borné à observer la déviation des aiguilles d'abord, et quelques instans après l'immersion des métaux, sans prolonger l'expérience assez long-temps pour observer la marche rétrograde des aiguilles, par suite d'un changement total du rapport électrique des métaux.

Quant à moi, j'ai de nouveau acquis la persuasion intime que l'étain ne possède nullement la propriété de préserver le fer d'oxidation dans l'eau de mer, mais que c'est au contraire le fer qui, dans ce fluide, protége l'étain, et j'invite tous les physiciens à répéter mes expériences, afin de s'assurer du fait.

En écrivant cet article, je vis avec satisfaction qu'un autre physicien anglais du même nom que mon adversaire, le professeur Edmond Davy, de Dublin, partage mon opinion. Dans un article inséré dans *the Lond. and Edimb. philos. magazine*, nov. 1835, p. 391, on lit :

« If a piece of tin plate is exposed in sea water for a « few days, it will exhibit an incipient oxidation which « will gradually increase, the tin will be preserved at « the expense of the iron, which will be corroded, but « if a small surface of zinc is attached to a piece of tin « plate, and immersed in sea watter, both the tin and iron « will be preserved, whilst the zinc will be oxidated. »

Les expériences suivantes, faites à ce même sujet, avec la plus scrupuleuse exactitude, m'ont été communiquées par mon ami M. G.-J. Mulder de Rotterdam; elles viennent fortement à l'appui de mon opinion. Le poids des

métaux, avant et après les expériences, a été déterminé au moyen d'une balance exacte et sensible.

1° Une plaque de fer, pesant 32gr,907, fut placée, pendant vingt jours, dans un verre contenant un litre d'eau de mer, à la température de la fin du mois de novembre 183;

Après l'expérience, le fer pesait.. 32gr,726.
Donc, perte par oxidation...... 0gr,181.

2° Une plaque de fer, en tout semblable à la précédente et ayant exactement le même poids de 32gr907, mais sur laquelle était fixée un petit morceau d'étain du poids de 8gr140, fut exposée de la même manière pendant vingt jours à l'action d'une même quantité d'eau de mer;

Après l'expérience, le poids du fer fut trouvé 32gr,674.
Celui de l'étain...................... 8gr,135.

Les résultats de ces expériences de M. Mulder sont parfaitement d'accord avec les miennes, elles montrent qu'une plaque de fer, exposée seule à l'action de l'eau de mer, avait subi, par oxidation, une moindre perte de 0gr,052, qu'une même plaque de fer en contact avec une surface d'étain, tandis que l'étain n'avait perdu que 0gr001.

Cette faible oxidation de l'étain a dû avoir lieu dans les premiers momens après l'immersion, lorsque le rapport électrique primitif établi dans l'air atmosphérique subsistait encore. Cette dernière circonstance me semble confirmer d'une manière frappante ce que les expériences galvanométriques nous avaient appris à cet égard.

Utrecht, janvier 1837.

Sur la Formation de l'Acide Cyanurique par le Mélame;

Par M. F. Knapp, a Giessen.

(Traduit des Annalen der Pharm., xxi, p. 241.)

Dans son Mémoire sur quelques combinaisons azotées (*Annal. de Pharm.* x, 1), M. Liebig a décrit sous le nom de *mélame,* une substance qu'il a obtenue comme résidu par la distillation sèche du sulfocyanure d'ammonium. Ce corps singulier, le plus azoté de tous ceux que nous connaissons, se distingue des autres par ses réactions toutes particulières. Il est indifférent avec l'eau, l'alcool et l'éther; ne jouant ni le rôle d'acide ni celui de base; traité par les acides ou les alcalis, il produit une série de corps nouveaux dont trois, savoir, la *mélamine*, l'*amméline* et l'*ammoniaque* constituent des bases salifiables plus ou moins énergiques et dont les deux autres sont l'*acide cyanurique* et l'*acide cyanique*. L'*ammélide* se trouve placée entre ces deux derniers. Quant au mode dont la *mélamine*, l'*amméline* et l'*ammoniaque* se sont formées du mélame, la composition de ces produits, de même que la matière de laquelle ils sont provenus, nous éclairent suffisamment : cependant la formation de l'acide cyanurique ne paraît pas être aussi simple. Quand on traite du mélame par de l'acide nitrique concentré, on n'obtient pas d'autres produits que de l'acide cyanurique

et de l'ammoniaque; et ceci sans qu'il se dégage du deutoxide d'azote ou un autre degré d'oxidation de l'azote. Il est vrai que cette formation pourrait s'expliquer par une perte d'ammoniaque et une addition d'eau; mais d'après l'opinion de M. Liebig, cette manière de l'expliquer exigerait une série d'expériences exactes et dignes de confiance, avant que l'on pût se décider à l'admettre comme véritable; car, jusqu'à présent, on n'avait pas encore produit de l'acide cyanurique du mélame, au moyen d'un autre acide, et la production de cet acide dépendait effectivement d'un agent oxigénant aussi énergique. C'est donc avec raison qu'on pouvait supposer que, outre l'ammoniaque et l'acide cyanurique, il devait se former encore un produit qui aurait échappé, jusqu'à présent, à nos moyens d'investigation.

En dissolvant le mélame, M. Liebig a fait l'observation que la transformation en acide cyanurique n'avait pas lieu immédiatement, mais que cet acide n'était que le résultat final de la décomposition, c'est-à-dire qu'il devait y avoir une combinaison intermédiaire dont la destruction et la transformation en acide cyanurique étaient dues au même agent qui avait provoqué sa production avec le mélame.

L'explication de la formation de l'acide cyanurique du mélame, par la recherche de ce produit, de même que par ses produits de décomposition, est l'objet des présentes expériences.

Pour la rendre plus intelligible, il est nécessaire de rappeler encore quelques réactions du mélame. Chauffé avec de la potasse caustique, ou dissous dans l'acide hydrochlorique ou l'acide nitrique étendu, il se décompose,

avec le concours de 2 atomes d'eau, en mélamène et ammé-line. Cette dernière, traitée par les acides forts, donne de l'ammélide. L'ammélide et l'amméline sont précipitées en blanc de leurs solutions acides par les carbonates alcalins.

Réaction du mélame dissous dans l'acide nitrique de 1,5, poids spécifique.

Le mélame, tel qu'on l'obtient, fut lavé et dissous dans l'acide nitrique de 1,49, en ayant soin d'aider l'action qui, d'ailleurs, s'exerce d'abord toute seule, par une douce chaleur. On évita un trop grand échauffement ou même l'ébullition, pour empêcher ainsi la formation d'acide cyanurique et on refroidit la liqueur immédiatement après l'opération. La dissolution est très fluide et colorée en jaune seulement par de l'acide nitreux; après le refroidissement, elle se prend en une espèce de bouillie qui, étendue d'eau préalablement, se lave très aisément. L'eau de lavage fortement acide a donné, après l'évaporation, outre du nitrate d'ammoniaque, de beaux cristaux prismatiques très distincts, doués d'un éclat et d'un pouvoir réfringent très prononcés. Si l'on essaie de les faire recristalliser, ils laissent dans la dissolution un corps blanc pulvérulent, et la liqueur fournit de nouveau des cristaux : ces derniers renferment de l'acide nitrique et sont précipités par les carbonates alcalins sous forme d'un précipité blanc qui, séché et analysé, se trouve être de la même composition que l'amméline. L'analyse suivante écartera tous les doutes. Brûlé avec le deutoxide de cuivre, il donna des volumes d'acide carbonique et d'azote

dans la proportion de 113,3 : 95,5 ou de 6 : 5, c'est-à-dire en atomes comme 6 : 10.

De plus 0,8738 gr. ont donné 0,8852 acide carbonique et 0,3015 gr. d'eau : ce qui fait en cent, pour la composition de l'amméline,

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	28,040	28,553
Azote	54,120	55,110
Hydrogène....	3,829	3,885
Oxigène	14,011	12,452
	100,000	100,000

Les cristaux contenant de l'acide nitrique, brûlés avec de l'oxide de cuivre, ont donné des volumes d'oxide carbonique et d'azote dans le rapport de 169 : 167 ou de 6 : 6, c'est-à-dire en atomes comme 6 : 12 ou comme dans le nitrate d'amméline.

Ainsi, en dissolvant simplement le mélame dans l'acide nitrique concentré, on a obtenu deux produits : l'un se sépara par le refroidissement et l'affaiblissement par l'eau ; l'autre est du nitrate d'amméline. La quantité de cette dernière se monte d'ailleurs à peine à la vingtième partie de celle du premier produit.

Examen du précipité que forme la dissolution du mélame dans l'acide nitrique, par le refroidissement et l'affaiblissement par l'eau.

Ce précipité est soluble dans l'acide nitrique et en est reprécipité par les carbonates alcalins. Séché, il précipite une masse terreuse d'une couleur blanche jaunâtre.

est entièrement insoluble dans tous les liquides indifférens tels que l'alcool, l'éther et l'eau. Les acides, tels que l'acide hydrochlorique, nitrique, sulfurique le dissolvent aisément : cependant, la potasse caustique le dissout encore avec plus de facilité; l'ammoniaque n'en prend qu'une quantité peu notable, et l'acide acétique pas de traces.

Si l'on introduit dans de la potasse caustique bouillante autant de précipité qu'elle en peut prendre, on n'obtient pas de cristaux après le refroidissement de la dissolution. Le précipité se dépose aux parois du vase sans avoir éprouvé d'altération sous forme de croûtes blanches. Les expériences établies dans le but d'obtenir le précipité cristallisé dans un acide ou des combinaisons cristallisées avec cet acide, ont aussi été sans résultat. En en dissolvant une quantité suffisante dans l'acide nitrique, à l'aide d'une douce chaleur, on obtient bien, par le refroidissement, des cristaux d'une combinaison du corps avec l'acide employé; mais ce dernier leur est enlevé par le lavage à l'eau.

Une infinité d'autres essais pour le préparer sous une forme qui pût garantir la pureté de la substance, sont restés sans succès. Cependant, on a observé les phénomènes suivans qui devinrent peu à peu la clef des recherches. Traité par l'acide nitrique bouillant, soit fort, soit étendu, le précipité disparut presque aussitôt. Si l'on mêle ce précipité avec quarante ou cinquante fois son poids d'eau, à laquelle on a ajouté environ le double d'acide hydrochlorique de ce qu'exige la dissolution du corps, et qu'on expose la dissolution, par exemple, dans un bain de sable pendant cinq à six

heures, à une température de 100 à 110°, ayant soin de renouveler continuellement le liquide évaporé, on voit qu'en neutralisant par l'ammoniaque, le précipité devient de plus en plus moins abondant et finalement on n'en obtient plus. En faisant évaporer alors le liquide, on obtient, après le refroidissement, de grands cristaux purs d'acide cyanurique. Déjà la forme nous le fit présumer et la réaction suivante confirma amplement cette supposition. Lavés et desséchés, ces cristaux se désagrègent en une poudre blanche qui, chauffée dans une cornue étroite et sèche, disparaît entièrement, en dégageant de l'acide cyanique hydraté, gazeux. Ces cristaux possèdent tout-à-fait le peu de solubilité de l'acide cyanurique et la solution réagit légèrement acide. Pendant toute l'opération, il ne se manifeste point de dégagement de gaz acide nitreux ou d'un autre gaz quelconque. De plus, on a pu observer que l'acide nitrique n'est pas absolument essentiel à cette décomposition; le choix de l'acide est indifférent : car les acides hydrochlorique, sulfurique, phosphorique, etc., fournissent absolument le même résultat. Tous donnent des cristaux d'acide cyanurique et dans chacun l'on trouve de l'ammoniaque après l'expérience.

L'action de la potasse dans des circonstances semblables est tout-à-fait analogue. En employant à l'expérience une solution du corps dans environ dix fois son poids de potasse étendue, la décomposition a lieu rapidement. Il se dégage une quantité considérable d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'au bout d'une heure à peu près, l'opération soit terminée. Après le refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie de cristaux fins et soyeux. En en faisant

décanter l'eau-mère, et par des cristallisations réitérées, on les obtient purs. Si l'on ajoute maintenant à une solution de ces cristaux quelques gouttes d'acide nitrique, on obtient au bout de quelques instans un précipité de cristaux qui, suivant la quantité de l'acide nitrique employé, est ou du cyanurate acide de potasse ou de l'acide cyanurique tout pur. A cause de la solubilité considérable du cyanurate neutre de potasse, il ne faut que peu de liquide, tandis qu'en opérant avec les acides on en a besoin d'une quantité très grande en proportion, afin que tout l'acide cyanurique formé puisse rester en dissolution.

Ces réactions ont fait voir qu'effectivement on a trouvé dans cette substance un corps qui, étant le premier produit de la décomposition du mélame, détermine la formation de l'acide cyanurique par ce traitement continu. Son analyse devait nous éclairer suffisamment sur le mode de l'opération. La principale difficulté était maintenant d'obtenir ce corps assez pur, et surtout parfaitement exempt d'amméline qui, ce qu'il faut noter particulièrement, n'éprouve pas cette altération dans le même temps. Un grand nombre d'expériences, établies au commencement dans ce but, ont été sans succès, et ce n'est que le procédé suivant qui nous a donné un résultat satisfaisant.

Ce produit, précipité dans une solution acide par de l'ammoniaque en excès, ne pouvait pas renfermer de l'acide cyanurique, le cyanurate d'ammoniaque étant très soluble. Il fut redissous une seconde fois dans l'acide nitrique, et la solution fut précipitée par l'ammoniaque en place de potasse, sans toutefois en employer un grand excès. Il est fort difficile d'enlever la potasse adhérente au

précipité avec opiniâtreté, au moyen de l'eau; on est même obligé de le délayer dans l'eau à laquelle on a ajouté préalablement un peu d'acide sulfurique, et de le laver tant que les réactifs indiquent encore la présence d'acide sulfurique dans l'eau de lavage. L'acide sulfurique enlève ici toute l'amméline. Après la dessication, le corps est d'une couleur blanc de lait pure et sans cohérence.

Brûlé avec du deutoxide de cuivre, il a donné les rapports suivans d'acide carbonique et d'azote :

$C O^2 + N$	N	$C O^2$
97,6	41,5	56,1
35,0	15,0	20,0
28,0	12,2	15,8
32,0	14,0	18,8
192,6	82,7	109,9

Savoir en volumes. $C O^2 : N = 109{,}9 : 82{,}7$, ou $6 : 4{,}5$; savoir en atomes comme $6 : 9$.

De plus, la combustion avec l'oxide de cuivre a donné

I. Pour 0,5107 gr. de substance, 0,4995 d'acide carbonique et 0,1625 d'eau.

II. Pour 0,4622 gr. de substance, 0,4660 d'acide carbonique et 0,1490 d'eau.

Ceci fait, en admettant les rapports déterminés plus haut, en 100 :

	I.	II.
C .... =	28,26	27,87
N .... =	49,10	48,42
H .... =	3,52	3,58
O .... =	19,12	20,13
	100,00	100,00

Il en résulte la composition théorique suivante :

6 at. C	=	458,622	28,458
9 N	=	796,662	49,440
9 H	=	56,158	3,484
3 O	=	300,000	18,614
Poids atomique		1611,442	100,000

Ceci explique parfaitement la formation de l'acide cyanurique et celle du corps lui-même par le mélame ; car, en déduisant de la composition de ce dernier 2 atomes d'ammoniaque, et en leur substituant 3 atomes d'eau, on obtient la formule que nous venons de développer, qui, déduction faite de 3 atomes d'ammoniaque, et en ajoutant 3 atomes d'eau, donne 3 atomes d'acide cyanurique.

$$6C + 11N + 9H = 1 \text{ at. mélame.}$$
$$\text{moins } 2N + 6H = 2 \text{ at. ammoniaque.}$$

$$6C + 9N + 3H$$
$$\text{plus } 6H + 3O = 3 \text{ at. eau.}$$

$$6C + 9N + 9H + 3O = 1 \text{ at. ammélide.}$$
$$\text{moins } 3N + 9H = 3 \text{ at. ammoniaque.}$$

$$6C + 6N + 3O$$
$$\text{plus } 6H + 3O = 3 \text{ at. eau.}$$

$$6C + 6N + 6H + 6O = 2 \text{ at. acide cyanurique.}$$

Pour vérifier la formule trouvée encore davantage, on a déterminé la quantité d'acide cyanurique obtenue d'une quantité connue du précipité blanc, afin de la comparer ensuite à celle qu'on avait calculée.

I. 1,010 gr. de substance ont donné 0,8943 acide cyanurique ; d'après le calcul, 1,0200.

II. 2,525 gr. ont donné 2,450 acide cyanurique ; d'après le calcul, 2,570.

Dans la première expérience, on a ajouté à la liqueur, après la décomposition, un excès de nitrate d'argent, et on a lavé et pesé le précipité de ce cyanurate d'argent. Dans l'autre, on a évaporé beaucoup le liquide et fait refroidir. La majeure partie de l'acide cyanurique a été obtenue en gros cristaux, qu'on a séparés de l'eau-mère, lavés avec soin, séchés et pesés. Cette dernière, évaporée à siccité, et séparée du nitrate d'ammoniaque par des lavages à l'alcool fort fournit le reste de l'acide cyanurique.

La formule trouvée $6\,C + 9\,N + 9\,H + 3\,O$, est, comme on voit, identique avec celle que M. Liebig a trouvée pour la composition de l'ammélide. Nous rapportons ici ses analyses pour pouvoir comparer.

En 100 parties.

C.......	27,598	27,461	27,566
N.......	47,943	47,702	47,884
H.......	3,583	3,615	3,639
O.......	20,876	21,224	20,909

Dans tous les résultats indiqués, la quantité de carbone trouvée est environ de 1 pour 0/0 moindre que la quantité calculée : ce qui prouve qu'il n'est pas possible d'obtenir l'ammélide parfaitement pure.

La coïncidence dans la composition nous a engagés à faire une comparaison plus détaillée des propriétés des deux corps. A cet effet, on a préparé de l'ammélide, en chauffant du nitrate d'amméline jusqu'à solidification de

la masse fondue; on a dissous le produit impur dans l'acide sulfurique, puis on a précipité par l'alcool et lavé. En faisant bouillir ensuite l'ammélide ainsi purifiée avec de l'acide nitrique étendu, on a obtenu au bout de quelque temps, des cristaux d'acide cyanurique pur et de l'ammoniaque, et toute l'ammélide a disparu. Les acides sulfurique, hydrochlorique, phosphorique, etc., de même que la potasse, donnèrent le même résultat. Ces expériences ne permettent donc plus de douter de l'identité de ces deux corps.

D'après ce qui précède, le mélame, en se dissolvant dans l'acide nitrique concentré, se convertit en ammélide et ammoniaque.

L'acide nitrique étendu aurait fourni de l'ammméline et de la mélamine. A compter du moment de la transformation en ammélide, la concentration de l'acide n'est plus une condition pour la formation de l'acide cyanurique. Dès ce moment, on n'a besoin que d'étendre d'eau l'acide et de chauffer continuellement. Il en résulte donc que le mélame, par l'action des acides qui peuvent le convertir en ammélide, doit fournir aussi, directement et sans le concours de l'acide nitrique, de l'acide cyanurique. L'expérience démontre l'exactitude de cette conclusion.

Lorsqu'on dissout le mélame dans l'acide sulfurique concentré et qu'on y ajoute de l'eau après sa disparition, on obtient effectivement, par un échauffement prolongé, de l'acide cyanurique, comme si l'on avait opéré avec de l'ammélide et de l'acide nitrique étendu.

Constitution et nature de l'ammélide.

La faculté de combinaison de l'ammélide est très faible et son caractère estpeu prononcé. La grande facilité avec laquelle elle se dissout dans la potasse, ferait conclure plutôt qu'elle a les propriétés d'un acide, si ses combinaisons avec l'acide nitrique, quoique infiniment peu stables, ne semblaient indiquer le contraire. Presque tous les essais pour unir ce corps à une base telle que la baryte, etc., ou les oxides métalliques pesans ont été sans succès. Lorsqu'on mêle une solution d'ammélide dans l'acide nitrique et étendue d'eau avec du nitrate de cuivre, on obtient bien, suivant la concentration de la liqueur, un précipité plus ou moins copieux, mais qui, brûlé, ne laisse pas de cuivre et n'est que de l'ammélide précipitée. Par une addition d'ammoniaque, il se produit d'abord, comme ordinairement, un précipité; mais qui, par la présence d'une quantité suffisante d'ammoniaque, se redissout.

En ajoutant de la baryte à cette même solution d'ammélide, on n'obtient pas non plus de combinaison; l'expérience suivante a été aussi peu heureuse.

Une solution d'ammélide dans de la potasse, fut mêlée à une solution d'hydrate d'oxide de plomb pur dans le même véhicule, et la potasse fut neutralisée avec soin par un acide. On obtint l'ammélide et l'oxide de plomb, chacun séparément. La solution d'ammélide dans l'acide nitrique, mêlée à de l'acétate de plomb basique, donna de l'ammélide inaltérée et dans la liqueur il se déposa, par l'évaporation, des cristaux de nitrate de plomb.

On obtient d'autres résultats parfaitement sûrs, en employant de l'argent. En étendant d'eau une solution d'ammélide dans l'acide nitrique, et en chauffant le mélange, de manière qu'après le refroidissement complet, le tout reste dissous, et en ajoutant ensuite un excès de nitrate d'argent pur, on voit se déposer, quand le mélange a été refroidi trop promptement, de petits cristaux jaunâtres sur lesquels je reviendrai plus tard. Mais lorsqu'on a chauffé préalablement tant la solution de l'ammélide que le nitrate d'argent, le mélange reste parfaitement clair. En ajoutant ensuite de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité, on obtient un précipité blanc abondant d'une consistance cailleboteuse, qui se dissout aisément dans l'ammoniaque libre. Il faut donc avoir soin de ne pas employer cet alcali en trop grand excès, pour ne pas éprouver de perte. On recueille le tout sur un filtre et on laisse égoutter la liqueur. Le nitrate d'argent, dans cette dernière, se vérifie à l'aide de quelques réactions, pour être certain qu'on en a employé un excès. Le lavage du précipité se fait avec facilité : il est parfaitement insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'acide nitrique et s'en précipite sans altération par l'ammoniaque. La lumière le colore assez facilement ; mais lorsqu'on a eu soin de l'en préserver pendant le lavage, la combinaison est parfaitement pure après la dessication.

0,6092 gr. ont laissé 0,2812 d'argent métallique.
0,7305 » 0,3330 »
0,8076 gr. brûlés avec de l'oxide de cuivre ont donné
0,456 acide carbonique et 0,102 eau.
0,7448 gr. ont donné 0,415 acide carboniq. et 0,094 eau.

Le sel contient donc :

	I.	II.
Carbone........	15,612	15,331
Azote..........	27,120	26,610
Hydrogène......	1,402	1,402
Oxide d'argent...	45,700	46,100
Oxigène........	10,166	10,557
	100,000	100,000

Il en résulte la composition théorique suivante :

6 at.	*C*...... =	458,622	15,54
9	*N*...... =	796,662	27,01
7	*H*...... =	43,679	1,47
2	*O*...... =	200,000	10,17
1	*Ag O*... =	1451,600	45,81
		2950,563	100,00

Le poids atomique calculé d'après la première est 2952,5 ; d'après la seconde, 2928,1.

Le sel est hygroscopique à un haut degré ; on a eu soin de le chauffer chaque fois à 210°, avant la combustion. L'ammélide appartient donc, par sa nature, aux corps acides, et sa formule rationnelle serait :

$$C^6 N^9 H^7 O^2 + H^2 O.$$

Lorsqu'on dissout le sel d'argent bien sec dans de l'acide nitrique concentré et pur, on obtient une quantité correspondante de cristaux incolores et transparens, sous forme de feuillets et de tablettes minces : ce sont les mêmes que ceux qui se forment dans la préparation de l'ammélidate d'oxide d'argent, avant de précipiter par

l'ammoniaque. Délayés dans l'eau, ces cristaux deviennent opaques, se dissolvent en majeure partie et laissent de l'ammélide en flocons blancs. Chauffés dans un tube, ils dégagent d'abord beaucoup d'acide nitreux, ensuite de l'acide cyanique, et laissent enfin de l'argent métallique. L'analyse fait voir que ces cristaux n'étaient pas une combinaison pure, mais qu'ils contenaient en partie les produits de décomposition de ce sel d'argent.

Effectivement, on obtient, en les faisant cristalliser à plusieurs reprises, à la fin seulement, du nitrate et du cyanurate d'argent.

0,5098 gramm. ont donné 0,1933 d'argent métallique; de plus, 0,8855 gramm. brûlés avec du deutoxide de cuivre ont donné 0,124 gramm. d'acide carbonique et 0,367 d'eau.

Le sel contient donc :

Carbone	11,458
Azote	24,310
Hydrogène	1,555
Oxigène	33,287
Argent	37,900

Ce qui correspond à la composition suivante :

			Pour 100.
6 at.	*C*	= 458,622	12,250
11	*N*	= 973,698	26,030
9	*H*	= 56,158	1,501
9	*O*	= 900,000	34,050
1	*Ag*	= 1351,607	36,030
		3740,085	

Cette combinaison se compose donc de

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{1 at. ammélide...} = & C^6 + N^9 + H^7 + O^2 \\ \text{1 at. eau........} = & H^2 + O \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{1 at. acide nitrique} = & N^2 \quad O^5 \\ \text{1 at. oxide d'argent} = & Ag\,O \end{array}\right.$$

$$\overline{C^6 + N^{11} + H^9 + O^8 + Ag\,O}$$

et peut être considérée comme un sel double, dans lequel les bases sont l'eau et l'oxide d'argent, et les acides l'acide nitrique et l'ammélide. La formule rationnelle est donc :

$$(C^6\,N^9\,H^7\,O^2 + H^2\,O) + (N^2\,O^5 + Ag\,O).$$

Formation de l'acide cyanique par la mélamine et l'amméline.

L'amméline traitée par les acides concentrés forme de l'ammélide ; chauffée jusqu'à l'ébullition avec l'acide nitrique étendu, de la même manière que l'ammélide, elle donne aussi lieu à la production de ce dernier corps, quoique moins aisément et seulement au bout d'un certain temps, et l'on obtient de l'acide cyanurique. Dans cette expérience, on obtient bientôt de l'ammoniaque dans la liqueur, mais ce ne fut qu'après avoir fait bouillir pendant quatorze heures que le tout s'était transformé en acide cyanurique. Un atome d'amméline perd un atome d'ammoniaque et s'empare d'un atome d'eau pour former de l'ammélide qui se convertit de la même manière en acide cyanurique.

$$
\begin{array}{l}
6C + 10N + 10H + 2O = \text{1 at. ammméline.} \\
\text{moins } 1N + 3H = \text{1 at. ammoniaque.} \\
\hline
6C + 9N + 7H + 2O \\
\text{plus } 2H + O = \text{1 at. eau.} \\
\hline
6C + 9N + 9H + 3O = \text{1 at. ammélide.} \\
\text{moins } 3N + 9H = \text{3 at. ammoniaque.} \\
\hline
6C + 6N + 3O \\
\text{plus } 6H + 3O = \text{3 at. eau.} \\
\hline
6C + 6N + 6H + 6O = \text{2 at. acide cyanurique.}
\end{array}
$$

La mélamine, qu'on fait bouillir pendant 12 à 14 h. sans interruption, avec de l'acide nitrique étendu, donne le même résultat final, savoir : une cristallisation d'acide cyanurique et une quantité considérable d'ammoniaque. Bientôt après le commencement de l'opération, on trouve qu'en neutralisant la liqueur par de l'ammoniaque, il se produit un précipité : c'est de l'amméline qui se convertit en ammélide et acide cyanurique de la manière indiquée. La mélamine perd 2 atomes d'ammoniaque et s'empare d'un même nombre d'atomes d'eau pour constituer de l'amméline.

$$
\begin{array}{l}
6C + 12N + 12H = \text{1 at. mélamine.} \\
\text{moins } 2N + 6H = \text{2 at. ammoniaque.} \\
\hline
6C + 10N + 6H \\
\text{plus } 4H + 2O = \text{2 at. eau.} \\
\hline
6C + 10N + 10H + 2O = \text{1 at. amméline.} \\
\text{moins } 1N + 3H = \text{1 at. ammoniaque.} \\
\hline
6C + 9N + 7H + 2O
\end{array}
$$

plus $\quad 2H + O$

$6C + 9N + 9H + 3O$ = 1 at. ammélide.

moins $3N + 9H$ = 3 at. ammoniaque.

$6C + 6N + 3O$

plus $\quad 6H + 3O$ = 3 at. eau.

$6C + 6N + 6H + 6O$ = 2 at. acide cyanurique.

On voit que chaque fois 1 atome d'ammoniaque est remplacé par 1 atome d'eau.

Sur l'Acide Oxalhydrique de M. Guérin-Varry;

PAR M. O. L. ERDMANN.

(Annalen der Pharmacie, t. XXI, p. 1.)

L'acide non cristallisable, qui se forme, outre l'acide oxalique, par l'action de l'acide nitrique sur le sucre, la gomme, l'amidon et plusieurs autres substances végétales, a déjà été l'objet de différentes recherches. Scheele, à qui nous en devons la découverte, le prit pour de l'acide malique. Cependant, des expériences postérieures ont fait voir qu'il diffère en plusieurs points de l'acide malique pur qu'on a examiné plus tard. C'est M. Vogel (1), qui le premier en signala les propriétés

(1) Gilbert's Annal., LXI, p. 238.

particulières, sans déterminer pourtant si peut-être ses réactions anormales, par rapport à l'acide malique véritable, n'étaient pas dues à un mélange de substances étrangères. Quelques années après, M. Doebereiner (1) déclara positivement que cet acide malique artificiel était un acide particulier, auquel il donna le nom d'*acide saccharique*. M. Berzélius (2) aussi partagea son opinion en ce que cet acide n'était pas de l'acide malique. Plus tard, M. Trommsdorff (3) entreprit des recherches plus spéciales sur ce sujet et constata la non-identité de l'acide malique artificiel avec l'acide naturel. Toutefois, il paraît que ce chimiste n'a pas travaillé avec de l'acide parfaitement pur, car il ne réussit jamais à l'obtenir à l'état incolore. Cette circonstance valut à cet acide le nom d'*acide saccharique coloré*, que M. Trommsdorff proposa de lui donner. Il n'a point étudié sa composition. Enfin M. Guérin-Varry publia un mémoire (4) sur la composition et les propriétés de l'acide malique artificiel. Il le trouva composé de 4 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène, et 6 atomes d'oxigène; et ces nombres équivalant justement à 2 atomes d'acide oxalique et 6 atomes d'hydrogène, il le nomma *acide oxalhydrique*. Il sembla d'abord que le travail de M. Guérin allait éclairer tout-à-fait cet objet; mais malheureusement, il manque de la circonspection néces-

---

(1) Zur pneumatischen Chemie, t. II, p. 34.

(2) Traité de Chimie, Ed. allem. (1825), t. I, 2e part., p. 574, et 3e édit., t. II, p. 152.

(3) Trommsd. Neues Journal 20, II, p. 1, et de Ia, Fechners Repert. d. neuen Entd. i. d. organ. Chem., t. II, p. 112.

(4) Annales de Chimie et Physique, t. LII, p. 318.

saire, et M. Guérin ne s'est pas même aperçu que la préparation de son acide se trouve en contradiction avec les propriétés qu'il lui attribue. Car, d'un côté, la préparation de cet acide est basée sur la solubilité dans l'eau de son sel de chaux, tandis que de l'autre ce sel est décrit plus tard comme y étant très peu soluble.

Un nouvel examen de cet objet ne me parut donc point superflu, et, en effet, je suis parvenu à quelques faits nouveaux et inattendus que je vais exposer immédiatement.

La marche assez compliquée de mes recherches ne me permet pas de les rapporter dans l'ordre dans lequel elles ont été faites. Encore quelque temps après que j'eus commencé mes expériences, j'étais tenté de partager l'opinion de Donovan, d'après laquelle on doit obtenir des produits différens, suivant le différent degré de l'action de l'acide nitrique sur le sucre et la gomme ; car il m'était impossible d'obtenir toujours le même produit, dans des préparations réitérées d'acide saccharique, même en employant les mêmes matériaux. Cependant, je pus enfin me convaincre que l'acide produit par un traitement déterminé était toujours le même, mais que durant ce long intervalle que nécessite sa purification, de même que plus tard, dans le cours des expériences, cet acide éprouve une transformation spontanée. Il se convertit en un acide qui est isomérique avec lui et dont les réactions diffèrent de celles de l'acide primitif.

Cette circonstance, dont la vérification n'a pas été sans difficultés, et dont l'omission a exercé une influence défavorable sur le travail de M. Guérin, a dû être mentionnée préalablement pour rendre intelligible le procédé que

j'employai pour préparer cet acide. A cet effet, je me servis en partie des résidus de la préparation de l'acide oxalique au moyen du sucre, que j'avais justement à ma disposition; en partie, je fis digérer du sucre ou de la gomme, selon le procédé ancien, avec un poids égal d'acide nitrique, étendu environ de la moitié de son poids d'eau, jusqu'à ce que le dégagement violent de gaz eût cessé. La liqueur acide fut étendue d'eau et neutralisée par de l'ammoniaque ou par du carbonate de chaux avec addition d'un peu d'ammoniaque. Ensuite j'y ajoutai du chlorure de calcium ou du nitrate de chaux en excès, pour séparer tout l'acide oxalique. Le liquide filtré, séparé de l'oxalate de chaux, doit contenir un peu d'ammoniaque en excès. Je le précipitai aussitôt par du sel de Saturne ou bien, d'après la méthode de Scheele, j'y versai d'abord de l'alcool qui sépara du saccharate de chaux. Ce dernier fut dissous dans l'eau et la solution précipitée ensuite par du sel de Saturne. Il faut chercher toutefois à obtenir un sel de plomb le plus basique possible. Le procédé de Scheele est préférable, quoiqu'il soit plus dispendieux : car il donne, surtout en l'employant pour la gomme, un acide qui est plus facile à purifier que celui qu'on prépare autrement. Lorsqu'on fait digérer le saccharate de chaux, précipité par l'alcool avec du carbonate d'ammoniaque, au lieu de le dissoudre immédiatement dans l'eau, on rend la purification de l'acide encore plus aisée. On obtient alors un précipité grenu de carbonate de chaux, bruni par des substances organiques et une solution peu colorée de saccharate d'ammoniaque qui donne, avec le sel de saturne, un sel presque blanc.

On lave le sel de plomb obtenu d'une manière ou de l'autre avec le plus grand soin : ce qui peut se faire aisément, si le précipité contient du sel basique. Un sel de plomb, précipité d'une liqueur acide, ne saurait être lavé sans entraîner dans la dissolution une grande partie du précipité. Le précipité lavé est délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. On fait digérer pendant quelque temps la liqueur acide ainsi obtenue avec le précipité pour chasser l'hydrogène sulfuré en excès. Suivant son degré de concentration, elle est plus ou moins jaune, et par l'évaporation et plus encore en la saturant d'ammoniaque, elle acquiert une couleur brune. Lorsqu'on continue à évaporer la solution brunie par l'ammoniaque, elle dépose une substance brune semblable à l'apothême des extraits, sous forme de pellicules et de flocons : je ne l'ai point examinée. Il n'est guère possible de séparer la matière colorante par la digestion avec du charbon animal; je ne parvins à purifier parfaitement mon acide qu'en mettant à profit l'action décolorante du sulfure de plomb, dont M. Liebig a déjà signalé la supériorité. A cet effet, on sursature l'acide obtenu par de l'ammoniaque, on y ajoute de nouveau une solution de sel de Saturne et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. On répète cette opération jusqu'à ce que la solution obtenue de l'acide soit non seulement tout-à-fait incolore, mais aussi jusqu'à ce qu'elle ne brunisse plus par l'échauffement ou quand on la sature d'ammoniaque et que, par l'évaporation dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle se dessèche en un sirop incolore et enfin en une masse gommeuse, cassante, d'une teinte tout au plus jaunâtre. En em-

ployant 2 livres de sucre, il m'a fallu répéter six fois la précipitation avec le sel de Saturne et la décomposition par l'hydrogène sulfuré. Quand on est enfin parvenu à séparer la matière colorante, on trouve qu'en saturant l'acide par de l'ammoniaque et du chlorure de calcium, il se produit un précipité blanc, qui se dissout très peu dans l'eau. La quantité de ce précipité est toujours d'autant plus considérable que la durée des opérations réitérées de la purification est plus grande. Il faut, pour cette raison, saturer de nouveau la solution de l'acide par de l'ammoniaque, et puis la précipiter par du chlorure de calcium, ou, ce qui vaut mieux, par du nitrate de chaux; ensuite on précipite le liquide, filtré et séparé du sel de chaux insoluble, par du sel de Saturne, on décompose le précipité par de l'hydrogène sulfuré et on évapore l'acide obtenu. Si on a soin de terminer cette opération aussi vite que possible, on obtient un acide qui donne un sel de chaux très soluble dans l'eau et dont par conséquent la solution aqueuse étendue n'est point précipitée par le chlorure de calcium et l'ammoniaque. En cas qu'il contînt encore des traces de chaux, on l'en purifie en le dissolvant dans l'alcool.

Après m'être convaincu, par quelques expériences, que l'acide préparé par les procédés ci-indiqués, ne pouvait être de l'acide malique, je le soumis à l'analyse, espérant ainsi contrôler sa pureté par la coïncidence de sa composition avec une formule très simple. A cet effet, j'employai deux sels de plomb qui, comme nous le verrons plus tard, se trouvaient être des mélanges de divers de-

l'acide, déjà tant soit peu pur, par de l'ammoniaque, et en se servant ensuite du sel d'ammoniaque cristallisé, on obtient tout simplement de l'acide tartrique ordinaire ; car le bioxalhydrate d'ammoniaque, décrit par M. Guérin, et que j'ai obtenu en quantité assez considérable, n'est rien autre chose que du bitartrate d'ammoniaque ordinaire.

On sait qu'en faisant fondre avec précaution l'acide tartrique cristallisé, on obtient un acide d'un aspect gommeux, qui manifeste d'autres propriétés que l'acide tartrique. M. Braconnot (1) a récemment dirigé notre attention vers cet acide, et il le prend pour une modification isomérique de l'acide tartrique, sans toutefois appuyer son opinion par l'analyse. De même que l'acide saccharique, et dans les mêmes circonstances, cet acide tartrique fondu se transforme en acide tartrique ordinaire. J'avais donc tout lieu de présumer que ces deux acides étaient identiques. Pour vérifier cette présomption, j'entrepris d'abord l'analyse de l'acide tartrique fondu, afin d'apprendre s'il était effectivement isomérique avec l'acide tartrique, ou bien, comme le suppose M. Berzélius, s'il ne se transformait pas plutôt en acide tartrique, en s'emparant des parties constituantes de l'eau.

Pour faire l'analyse, je me servis du sel de plomb, comme dans le cas précédent, et j'obtins le résultat suivant :

1) 1,165 gram. d'un sel de plomb, contenant 35,522 pour 0/0 d'acide (2) = 0,414 gramm. d'acide, ont donné :

Acide carbonique...	0,548 = 0,1514	*C*
Eau	0,110 = 0,0122	*H*

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XLVIII, p. 299.

(2) 1,228 gr. ont laissé après la combustion un résidu de 0,750 gr.

2) 1,430 gr. d'un autre sel de plomb avec 39,875 pour 100 = 0,570 gr. d'acide ont donné (1) :

Acide carbonique...	0,745	=	0,2068 *C*
Eau	0,170	=	0,2068 *H*

100 parties de l'acide contiennent donc :

	I.	II.
C........	36,570	36,284
H.......	2,948	3,298
O........	60,482	60,418
	100,000	100,000

La composition de l'acide tartrique fondu est par conséquent, dans le sel de plomb, égale à celle de l'acide tartrique et de l'acide saccharique.

Or, toutes les propriétés du dernier font voir en même temps qu'il est parfaitement identique avec l'acide tartrique fondu. Les noms d'*acide saccharique* et d'*acide oxalhydrique* doivent donc être rejetés. Pour la modification amorphe de l'acide tartrique (acide saccharique et acide tartrique fondu), je propose le nom d'*acide métatartrique*, celui de *paratartrique* ayant déjà été donné à l'acide racémique.

La comparaison des propriétés de l'acide métatartrique, préparé du sucre ou de la gomme, avec celles de l'acide obtenu en faisant fondre l'acide tartrique cristal-

---

contenant 0,542 gr. de plomb (équivalant à 0,0418 oxigène) = 64,478 pour 100 d'oxide de plomb.

(1) 1,119 gr. ont donné un résidu de 0,636 gr. avec 0,474 gr. de plomb (correspondant à 0,6728 oxigène) = 60,125 pour 100 d'oxide de plomb

lisé, démontre la parfaite identité de ces deux corps. Lorsqu'on fait fondre l'acide tartrique cristallisé à une température très basse, par exemple à 120°, pour éviter la formation des produits de décomposition, il se transforme en un sirop limpide, en se boursoufflant légèrement, et en laissant dégager un peu d'eau. La partie non fondue devient opaque et d'un blanc de lait, et finalement le tout devient liquide. La conversion en acide métatartrique est achevée, si une goutte de l'acide fondu versée sur un corps froid, se prend en une masse parfaitement transparente, d'un aspect vitreux; tant qu'elle devient terne et cristalline, elle contient encore de l'acide tartrique non transformé. Si l'on a soin de remplacer l'eau qui se dégage par la fusion, on peut conserver l'acide en fusion pendant très long-temps, sans qu'il éprouve d'altération notable. Il m'a semblé seulement que l'acide exposé pendant long-temps à une température plus élevée, et dissous ensuite dans l'eau, exigeait plus de temps pour se transformer en acide tartrique. L'acide fondu à la température la plus basse possible se dissout très facilement dans l'eau; mais si l'on entretient la chaleur pendant long-temps, et qu'on l'élève jusqu'à ce que l'acide commence à se décomposer, ce dernier devient gélatineux quand on le délaie dans l'eau, et il exige plus de temps pour se dissoudre complétement. Lorsqu'on abandonne à l'air l'acide tartrique fondu, il attire l'humidité et se liquéfie en partie en un sirop visqueux, tandis que le reste devient terne et cristallin, et finalement le tout se reconvertit en acide tartrique cristallin. La solution aqueuse concentrée éprouve une altération analogue, lorsqu'on l'abandonne à l'évaporation dans une

cloche sur de l'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, la liqueur tant soit peu épaisse dépose des cristaux d'acide tartrique ; et enfin le tout se transforme en une masse cristalline et visqueuse qui ne semble renfermer que peu d'acide métatartrique. Lorsqu'on mêle la solution que l'on fait évaporer dans le *dessiccateur* avec un peu d'acide sulfurique, elle cristallise plus facilement et se convertit plus rapidement et tout-à-fait en acide tartrique cristallin (1).

L'acide saccharique évaporé dans le vide sur de l'acide sulfurique présente un sirop incolore qui, par une dessiccation continue dans le vide, se change en une masse gommeuse et cassante, incolore ou légèrement colorée en jaune ; cette dernière, exposée à l'air ou dissoute dans l'eau se comporte absolument comme l'acide tartrique fondu. Seulement sa transformation en acide tartrique exige toujours plus de temps qu'il ne faut pour l'acide préparé par fusion. Cette différence me paraît être sans aucune conséquence ; car, comme nous l'avons déjà indiqué, le temps durant lequel on conserve l'acide tartrique en fusion exerce aussi une certaine influence sur le temps nécessaire à sa retransformation en acide tartrique. Les cristaux d'acide oxalhydrique, décrits par M. Guérin, ne peuvent être autre chose que des cristaux d'acide tartrique.

---

(1) Cet effet doit être attribué, ce me semble, à l'influence favorable de l'acide sulfurique sur la cristallisation de l'acide tartrique, effet qui paraît être inhérent à l'acide sulfurique. L'acide nitrique ne le produit pas, comme on peut déjà le supposer; les résidus très acides de la préparation d'acide oxalique abandonnés pendant plusieurs années contenant encore beaucoup d'acide métatartrique non transformé.

L'eau de chaux et de baryte en excès donnent avec les deux modifications de l'acide métatartrique instantanément des précipités blancs qui, par une addition d'eau, disparaissent aisément et se dissolvent également avec facilité dans un excès d'acide.

Les sels de chaux et de baryte ne sont point précipités par l'acide métatartrique libre.

Au contraire, le métartrate neutre de soude, de même que le métartrate d'ammoniaque, tant celui que l'on prépare au moyen d'acide saccharique que celui que fournit l'acide tartrique fondu, donne, avec une solution concentrée de chlorure de calcium ou de baryum, un précipité blanc très soluble dans l'eau. Si les solutions sont trop étendues, il ne se manifeste d'abord pas de précipité.

La différente solubilité du tartrate et du métartrate de chaux fournit une occasion très favorable pour observer la transformation successive de l'acide métatartrique en acide tartrique. Elle présente en même temps un moyen très commode pour distinguer et séparer ces deux acides. Car lorsqu'on ajoute à une solution d'acide métatartrique un excès d'ammoniaque, et ensuite du chlorure de calcium, jusqu'à ce que le précipité ne s'augmente plus, et qu'on dissout ce dernier dans très peu d'eau, et qu'enfin on abandonne à elle-même la liqueur claire dans un flacon bouché, on voit peu à peu la liqueur se troubler et déposer une grande quantité d'un précipité blanc, qui n'est rien autre que du tartrate de chaux ordinaire. Lorsqu'on emploie de l'acide tartrique fondu, cette réaction est terminée au bout de quelques heures : l'acide saccharique exige à cet effet un ou deux jours. Quand on dissout le précipité obtenu au moyen

du chlorure de calcium, dansune solution d'un métatartrate alcalin dans de l'acide nitrique, l'ammoniaque ne peut le reproduire, mais bien la potasse.

L'acide métatartrique libre, de même que ses sels solubles, donnent, avec le nitrate et l'acétate de plomb, des précipités blancs, insolubles dans l'eau froide, qui se dissolvent parfaitement dans l'acide métatartrique libre et dans tous les autres acides, ainsi que dans l'ammoniaque. Dans l'eau bouillante, ces précipités sont les uns entièrement insolubles, les autres très peu solubles; par le refroidissement de la solution, ils s'en séparent, dans le dernier cas, en flocons qui n'ont aucune apparence cristalline. On parlera plus loin de ces précipités dont les propriétés et la composition diffèrent suivant les circonstances.

Le nitrate d'argent ne précipite point l'acide métatartrique libre. Par l'ébullition de la liqueur, elle devient foncée et il se sépare de l'argent métallique. Le métatartrate neutre de potasse ou d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'argent à froid, un précipité blanc presque gélatineux, qui se décompose par le lavage à l'eau de manière que cette dernière se charge d'un sel d'argent soluble. Lorsqu'on fait bouillir le précipité avec le liquide, l'argent se réduit instantanément, et il s'attache contre les parois du verre, sous forme d'une pellicule éclatante. La réduction peut s'observer le plus aisément lorsqu'on fait bouillir une solution de nitrate d'argent avec l'acide auquel on ajoute préalablement un excès de potasse. Dans cette décomposition il se dégage de l'acide carbonique que l'eau de chaux absorbe parfaitement. Afin d'examiner l'altération qu'éprouve l'acide lui-même par cette réduction, je fis bouillir de l'acide métatartrique, pré-

paré du sucre, avec de l'oxide d'argent fraîchement précipité et lavé, et de la potasse. Je continuai l'ébullition en ajoutant toujours de nouvelles quantités d'oxide, jusqu'à ce que la dernière dose restât intacte. La liqueur filtrée manifesta toutes les réactions de l'acide oxalique; elle donna avec la chaux un précipité blanc insoluble dans l'eau et l'acide acétique étendu, et même très peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, elle réduisit le chlorure d'or et ainsi de suite. Pour m'en assurer encore davantage, je préparai son sel de plomb.

1,448 gramm. de sel brûlés, ont donné 1,098 gram. d'oxide de plomb = 75,1, ce qui coïncide avec la composition de l'oxalate de plomb (1).

L'acide métatartrique réduit facilement le chlorure d'or. Les métatartrates alcalins neutres ne donnent pas de précipité avec le sulfate de cuivre. Mais au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et dépose du tartrate de cuivre. Lorsqu'on ajoute de l'acide métatartrique libre et pur à la solution de sulfate de cuivre, il ne se forme également pas de précipité, et par une addition d'ammoniaque en excès, de manière à produire une solution d'une couleur bleue foncée, que l'on décompose avec de la potasse, il ne se forme pas de précipité non plus, pas même en faisant bouillir.

Cette réaction peut servir de preuve pour la pureté de l'acide métatartrique, préparé du sucre ou de la gomme; car si ce dernier contient encore de la matière colorante,

---

(1) L'acide tartrique se conduit d'une manière analogue avec l'oxide d'argent, tandis que l'acide malique ne décompose ce dernier que difficilement.

il produit dans le sel de cuivre, traité dè la manière ci-dessus indiquée, par l'ébullition, un précipité brun de protoxide de cuivre et de cuivre réduit.

La potasse ne produit d'abord pas de précipité dans l'acide métatartrique. Mais au bout d'un certain temps, on voit se séparer un précipité grenu de tartre. Enfin si on traite l'acide concentré par une quantité correspondante de potasse, le tout se prend en une masse cristalline et grenue de tartre. L'acide préparé du sucre, exige un peu plus de temps pour produire cet effet, et l'action n'est terminée ordinairement qu'au bout de 24 à 36 heures. L'acide tartrique fondu le produit d'autant plus rapidement qu'on l'a conservé plus long-temps en fusion, à une température très basse. Mais la transformation du métatartrate de potasse en tartrate, de même que celle du métartrate de chaux dissous, s'opère toujours plus rapidement que celle de l'acide métatartrique pur dissous dans l'eau, en acide tartrique. Il semble donc que l'influence des alcalis, à accélérer cette transformation, doit être attribuée à la tendance des tartrates à cristalliser et à se séparer sous forme solide.

Finalement, je dois rendre compte des expériences que j'ai faites pour déterminer la capacité de saturation de l'acide métatartrique. Le sel d'argent ne pouvant être employé à cause de la facilité avec laquelle il se décompose, je me suis servi à cet effet du sel de plomb. La plupart des expériences ont été faites avec de l'acide tartrique fondu, mais en grande partie aussi avec l'acide retiré du sucre, pour me convaincre qu'il n'existait également pas de différence dans les proportions de combinaison.

L'acide métatartrique n'aime pas à former un sel neu-

tre avec l'oxide de plomb. Lorsqu'on ajoute, par exemple, du sel de Saturne ou du nitrate de plomb à de l'acide métatartrique libre ou à du métatartrate neutre d'ammoniaque, on obtient toujours un mélange de plusieurs sels dont la composition varie suivant qu'on a employé de l'acide libre ou un sel, et même suivant la quantité du sel employé. Ces sels paraissent se décomposer en partie, pendant le lavage, les eaux renfermant toujours du plomb, même après des lavages continués pendant plusieurs semaines, tandis que d'autres sels n'en contenaient pas.

Pour ne pas fatiguer le lecteur par l'énumération d'une infinité d'expériences sans résultat, je me contente de citer la composition de quelques uns des précipités obtenus. Une solution d'acide métatartrique, préparée du sucre, neutralisée imparfaitement par de l'ammoniaque et précipitée par du nitrate de plomb, de manière toutefois à ne pas décomposer entièrement le sel d'ammoniaque, a donné des précipités contenant 58,8 à 59,97 p. 100 d'oxide de plomb, ce qui fait en terme moyen de six expériences, 59,51 pour 100. C'est d'après la composition d'un pareil sel que M. Guérin semble avoir calculé le poids atomique de son acide oxalhydrique. Tous ces précipités n'ont pu être lavés parfaitement. Lorsque le précipité fut obtenu à la température de l'ébullition, le sel donna une quantité plus considérable d'oxide de plomb, variant depuis 61,15 à 61,88 pour 100, s'élevant même dans une expérience jusqu'à 62,485. Ces nombres se rapprochent beaucoup de la composition d'un sel neutre. L'acide métatartrique, préparé de l'acide tartrique, et saturé incomplétement, donna des précipités renfermant

60 à 64 pour 100 de base. Une solution d'acide métatartrique, préparé de la gomme, neutralisée exactement et précipitée par du nitrate de plomb, produisit des précipités qui se laissèrent laver très bien et contenaient 64,8 à 67,97 pour 100 d'oxide de plomb.

Au contraire, l'acide métatartrique libre, préparé de quelque manière que ce fût, donna toujours des précipités contenant moins d'oxide de plomb, savoir : de 55,0 à 57,160 pour cent. J'ai même obtenu une fois un sel avec 48 pour 100 de base. Une solution alcoolique d'acide métatartrique, précipitée par une solution également alcoolique de sel de saturne, a donné un sel avec 57,8 p. 100 de base. Il est aisé de voir que ces phénomènes rappellent l'existence des combinaisons acides et basiques de l'acide métatartrique. Après un certain nombre d'essais infructueux, je crus enfin avoir trouvé la voie pour isoler ces combinaisons dans la manière dont se comportent les sels obtenus avec l'eau bouillante.

Lorsqu'on précipite de l'acide métatartrique libre ou un métatartrate alcalin acide par du sel de Saturne, et qu'on fait bouillir la solution avec le précipité, ce dernier se fond en une masse d'un aspect résineux. Par une ébullition continue dans l'eau, elle devient de plus en plus moins fusible, ensuite dure et finalement elle se réduit en une poudre infusible. Cette poudre renferme, d'après plusieurs expériences, 60,6 à 62 pour 100 de base, tandis que le précipité primitif en avait contenu une quantité moindre. La liqueur séparée de la poudre par filtration, dépose, par le refroidissement, une poudre blanche renfermant 57,274 pour 100 de base. Cette dernière ne pouvait être qu'un mélange d'un sel acide avec

un sel neutre, lequel s'était peut-être dissous dans l'acide acétique devenu libre.

Le résidu pulvérulent, réduit en poudre très fine, fut lavé à plusieurs reprises à l'eau, jusqu'à ce que cette dernière n'en retirât plus rien. Examiné de nouveau, il se trouva être en effet un sel neutre de la même composition que le tartrate neutre d'oxide de plomb. Diverses analyses ont donné 62,52 à 62,64 pour 100 d'oxide de plomb; d'où il paraît résulter que le poids atomique de l'acide métatartrique est effectivement égal à celui de l'acide tartrique.

Si, au lieu d'employer de l'acide métatartrique libre, on prend du métatartrate d'ammoniaque ou de soude, et qu'on précipite ce sel par du sel de Saturne, le précipité ne se fond pas quand on fait bouillir, parce qu'il contient moins de sel acide qui provoque la fusion. Si le précipité contient moins de base que le tartrate neutre de plomb, il laisse par l'ébullition un sel neutre, mais le plus souvent un mélange de sel basique et de sel neutre, ou un sel contenant jusqu'à 64 pour 100 de base.

Pour préparer à l'état pur le sel que l'eau bouillante paraît extraire des précipités mélangés, j'ajoutai du sel de Saturne à l'acide métatartrique libre, jusqu'à ce que le précipité qui disparaît au commencement restât constant; ensuite j'y versai encore plus d'acide métatartrique, pour redissoudre complétement le précipité. Ceci fait, j'ajoutai de l'alcool fort qui produisit un précipité blanc, que je lavai à l'alcool. Digéré avec de l'oxide de plomb et de l'eau, il ne perdit point d'eau. Ce précipité donna par la combustion 52,6 à 53 pour 100 d'oxide de

plomb : ce qui équivaut à 3 atomes d'acide pour 2 atomes d'oxide de plomb.

Les métatartrates alcalins solubles précipités par du sel de saturne ont produit quelquefois des précipités contenant plus d'oxide de plomb que le sel neutre. Pour préparer à l'état pur le sel basique que ces précipités paraissaient indiquer, je fis une dissolution ammoniacale de métatartrate de plomb neutre, ou bien des précipités mélangés, et je fis bouillir la solution dans un ballon. Il se sépara alors un précipité pulvérulent d'un sel basique qui, par la combustion, a donné 76,9 à 77,2 pour 100 d'oxide de plomb : ce qui correspond à 1 atome d'acide pour 2 atomes de base.

Ce sel basique est aussi insoluble dans l'eau que le sel neutre, tandis que le sel acide se dissout avec facilité dans l'eau bouillante.

Quelques expériences que j'ai faites avec de l'acide tartrique, pour produire des sels analogues, m'ont procuré en effet le sel basique correspondant ; par contre, la solution de tartrate de plomb, dans l'acide tartrique libre, traitée par l'alcool, ne produisit pas de précipité et ne déposa, par l'évaporation, qu'un sel neutre.

J'avais presque terminé mes recherches sur ce sujet, lorsque M. Liebig eut la bienveillance de me communiquer la nouvelle d'un travail de M. Frémy sur la capacité de saturation de l'acide métatartrique, dont les résultats ne s'accordent pas entièrement avec les miens. M. Frémy, dont les expériences ont été publiées dernièrement dans une notice succincte, a trouvé que l'acide tartrique, fondu à une chaleur douce, fournit constamment des sels acides avec 3 atomes d'acide pour 1 atome

Après avoir trouvé et étudié les éthers pyromucique, pyrocitrique et pyrotartrique, m'étant convaincu que ces corps ne m'aideraient pas à atteindre mon but principal, j'ai renoncé à en chercher de nouveaux, et je me suis décidé à publier l'étude que j'en ai faite, moins pour faire connaître trois nouveaux éthers composés que pour faire connaître l'action nette et tranchée du chlore sur un de ces trois éthers, l'éther pyromucique : action que je crois digne de l'attention des chimistes.

C'est donc dans la description de l'éther pyromucique que j'entrerai dans plusieurs détails, me limitant à une simple et pure indication pour les deux autres éthers qui n'offrent pas plus d'intérêt que n'en offrirait un autre sel formé d'un acide et d'une base connue.

On obtient les éthers pyrocitrique et pyrotartrique par le même procédé qui sert à la préparation de l'éther citrique : à cette différence près qu'il faut cohober quatre à cinq fois et remplacer l'acide sulfurique par l'acide hydrochlorique.

Ces deux éthers peuvent se distiller, mais une partie se décompose ; la partie distillée est de l'éther très pur, dès qu'elle a été lavée.

Je crois utile et commode à la fois de réunir, dans un seul tableau comparatif, les propriétés de ces deux éthers : de cette manière, on concevra plus facilement les différences qui existent entre ces deux corps qui se ressemblent sous plusieurs rapports.

	Éther pyrocitrique.	*Éther pyrotartrique.*
Consistance.	liquide,	*id.*
Couleur.	incolore et transparente,	*id.*
Saveur	amère, pénétrante,	*id.*
Odeur	faible de *calamus aromaticus*,	*id.*
Densité.	1,040 à + 18°,5 centigr.	1,016 à + 18°,5 cent.
Solubilité	en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; d'une manière à peine sensible dans l'eau,	*id.*
Point d'ébullition .	à + 225°; pression, 75,8, mais il s'élève tout de suite, car une partie se décompose,	à + 218°; pression 75,8, mais il s'élève tout de suite, car une partie se décompose.
Réaction.	neutre,	*id.*
Inflammabilité . . .	nulle en approchant une bougie allumée de l'éther à la température ordinaire, mais il y a flamme blanche et pure à une température élevée,	*id.*
Action de la potasse	formation de sel potassique et dégagement d'alcool,	*id.*
Action du gaz ammoniaque.	nulle,	*id.*
Action des eaux de chaux, baryte, strontiane et nitrate d'argent. . .	précipité soluble dans l'acide nitrique,	point de précipité.
Action de l'acide nitrique.	à froid, rien; à chaud, décomposition lente,	même effet, avec plus d'énergie.
Action de l'acide hydrochlorique . .	nulle, ni à chaud, ni à froid,	à froid, dissolution sans décomposition; à + 80° environ, décomposition immédiate.
Action de l'acide sulfurique.	à froid, dissolution sans décomposition; à chaud, décomposition immédiate avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de charbon,	à froid, dissolution et décomposition lente; à chaud, décomposition immédiate avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de charbon.
Action du chlore, brôme et iode. . .	nulle,	*id.*
Action de l'eau. . .	par un contact prolongé, décomposition en acide et en alcool,	*id.*

Les analyses suivantes confirmeront complétement la composition et le poids atomistique attribué par M. Dumas à l'acide pyrocitrique, ainsi que la composition et le poids atomistique attribués, par M. Pelouze à l'acide pyrotartrique.

0,336 gr. éther pyrocitrique ont donné :

Acide carbonique. 0,709 = carbone.. 58,34
Eau .... 0,230 = hydrogène 7,59

0,680 gr. ont donné :

Acide carbonique.. 1,440 = carbone.. 58,55
Eau .... 0,474 = hydrogène 7,73

D'où on tire pour moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	58,44	= C^{18} ...	687,933	58,55	Acide pyrocitrique. Éther.
Hydrogène..	7,66	= H^{14} ...	87,337	7,45	$C^{10} H^4 O^3 + C^8 H^{10} O$
Oxigène ...	33,90	= O^4 ...	400,000	34,04	
	100,00		1175,290	100,00	

0,380 gr. éther pyrotartrique ont donné :

Acide carbonique.. 0,794 = carbone.. 57,77
Eau .... 0,302 = hydrogène 8,82

0,566 gr. ont donné :

Acide carbonique.. 1,169 = carbone.. 57,10
Eau .... 0,435 = hydrogène 8,53

D'où on tire pour moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	57,43	= C^{18} ...	687,933	57,91	Acide pyrotartrique. Éther.
Hydrogène..	8,67	= H^{16} ...	99,827	8,31	$C^{10} H^6 O^3 + C^8 H^{10} O$
Oxigène ...	33,90	= O^4 ...	400,000	33,78	
	100,00		1187,760	100,00	

Ether pyromucique.

On prépare l'éther pyromucique en distillant la moitié du volume et en cohobant quatre à cinq fois dix parties d'acide pyromucique, vingt d'alcool à 0,814 et 5 acide hydrochlorique. A la dernière cohobation, on pousse la distillation jusqu'à ce qu'on remarque que le liquide qui distille commence à se colorer. On verse de l'eau sur le produit de la distillation, il se précipite une matière huileuse qui, en peu de minutes, cristallise en lames et en prismes à base tantôt hexagone, tantôt octogone, et quelquefois carrée. On jette les cristaux sur un filtre, on les lave à l'eau froide et on les dessèche en les comprimant entre des feuilles de papier brouillard. Pour les avoir dans leur plus grand éclat de pureté, il faut les distiller plusieurs fois, jusqu'à ce qu'ils ne laissent plus de traces de résidu dans la cornue; il faut, en outre, avoir la précaution d'enlever, par un moyen quelconque, la petite quantité de liquide qui se condense dans le col de la cornue, avant que l'ébullition de la masse ait lieu.

Avec toutes ces précautions, on obtient l'éther pyromucique extrêmement pur et doué des caractères et propriétés suivantes :

Masse lamellaire à quatre, six et huit pans provenant d'un prisme à base rhomboïdale, incolore, transparente, dont le toucher est extrêmement gras; odeur forte qui rappelle le benzoate de méthylène et quelque peu la naphtaline; une petite quantité, placée sur le bout de la langue, produit d'abord une sensation prononcée de froid, ensuite une saveur piquante, amère et fugace

comme celle de certaines huiles volatiles : enfin un arrière-goût agréable qui se confond entre l'anis et le camphre ; densité spécifique = 1,297 à + 20, point de fusion = + 34 ; ébullition ; entre + 208 et 210, la pression atmosphérique étant $0^{m}75,6$; à la distillation point de résidu ni d'altération sensible, solubilité en toutes proportions dans l'alcool et l'éther et solubilité à peine sensible dans l'eau ; aucune réaction sur les couleurs végétales ; à la température ordinaire, l'approche d'une bougie allumée ne l'enflamme pas. La potasse et la soude exercent sur l'éther pyromucique la même action qu'elles exercent sur les autres éthers composés. Le gaz ammoniaque sec n'a aucune action. Les eaux de chaux, baryte et strontiane produisent dans la dissolution alcoolique d'éther pyromucique un précipité qui disparaît en ajoutant quelques gouttes d'eau. L'acide nitrique froid commence par rendre liquide l'éther pyromucique, ensuite il le dissout et le décompose. Les acides sulfurique et hydrochlorique le dissolvent à froid sans le décomposer. Si l'on fait intervenir la chaleur, ces deux acides opèrent la décomposition de l'éther. Enfin l'éther pyromucique préparé depuis quelque temps, s'altère, devient un peu coloré et laisse un résidu par la distillation. C'est à cause de cette facilité à s'altérer qu'il faut s'assurer, par une ou plusieurs distillations, de la pureté de la matière, avant de la soumettre à quelque expérience : sans cette précaution indispensable, on ne peut pas compter sur les résultats.

La composition que j'ai trouvée par l'expérience à l'éther pyromucique prouve l'exactitude de l'analyse de l'acide pyromucique, faite, il y a quelques années, par

M. Pelouze, et l'exactitude du poids atomistique attribué plus récemment à cet acide par M. Boussingault.

Matière, 0,423.

I.	Acide carbonique...	0,922 =	carbone....	60,26
	Eau..............	0,225 =	hydrogène..	5,90

Matière, 0,512.

II.	Acide carbonique..	1,111 =	carbone....	60,00
	Eau..............	0,269 =	hydrogène..	5,83

D'où on tire la moyenne :

	Trouvé.			Calculé.	
Carbone ...	60,26	= C^{28} ..	1070,118	60,45	Acide pyromucique. Éther.
Hydrogène..	5,86	= H^{16}..	99,836	5,64	$C^{20} H^6 O^5 + C^8 H^{10} O$
Oxigène ...	33,88	= O^6 ..	600,000	33,91	
	100,00		1769,954	100,00	

J'ai profité de la parfaite volatilité de l'éther pyromucique pour prendre la densité de sa vapeur, d'après la méthode de M. Dumas. Voici les données :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air........	0,473
Température de la vapeur	+ 230°
Pression atmosphérique.......	$0^m,765$
Température de l'air..........	+ 19°
Capacité du ballon............	212 c. cub.

Ainsi on déduit, pour le poids de 1,000 c. c. de vapeur à 0° et à la pression de $0^m760 = 6,312$ gr.; et pour la densité de sa vapeur, 4,859. Par le calcul, on trouve

28 vol.	carbone.....	11,799
16	hydrogène...	1,100
6	oxigène......	6,615
		19,514

$$\frac{19,514}{4} = 4,878$$

La molécule de l'éther pyromucique ressemble donc à la molécule de la plus grande partie des autres éthers composés, laquelle représente d'ordinaire quatre volumes de vapeur.

Action du chlore sur l'éther pyromucique.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore lavé et sec dans le fond d'une éprouvette contenant de l'éther pyromucique pur, on remarque que l'éther fond, s'échauffe notablement, jaunit à mesure que l'action du chlore se prolonge, et rien ne se dégage que l'excès du chlore, pourvu que l'éther soit bien pur et le chlore bien sec : sans cette condition, il y aura un dégagement très faible d'acide hydrochlorique. On continue à faire traverser le liquide par un courant de chlore, jusqu'à ce que toute élévation de température soit disparue et que la température du liquide soit devenue constante. On remplace le courant de chlore par un courant d'air sec, jusqu'à décoloration du liquide qui doit être gardé dans le vide ou dans des flacons parfaitement pleins et bien bouchés. Si on compare le poids de l'éther pyromucique, soumis à l'expérience, avec celui du produit obtenu, on trouvera qu'il est augmenté du double.

Ce liquide, que je nommerai *éther chloropyromucique*, est doué d'une transparence parfaite, d'une consistance sirupeuse, d'une odeur forte et agréable de calicantus, d'une saveur amère, lente à se développer, mais intense et persévérante; sa pesanteur spécifique à +19,5 est = 1,496; il n'a pas de réaction sur les couleurs végétales; il n'est point volatil; si on veut le distiller, il dégage une quantité considérable d'acide hydrochlorique, la masse noircit, s'épaissit, laisse déposer du charbon, et le produit liquide de la distillation est très peu de chose comparativement à la quantité de matière soumise à l'expérience. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther sulfurique; exposé à l'air humide, il devient blanc comme du lait; dans le vide, il reprend sa transparence; mais on trouve dans la masse une petite quantité d'acide hydrochlorique. L'eau produit les mêmes effets que l'air humide, mais plus rapidement. Si l'on verse sur l'éther chloropyromucique une dissolution chaude et concentrée de potasse, on voit que la masse se colore immédiatement, l'éther disparaît pour faire place à un dépôt blanc, caillebotté, dans le même temps qu'il y aura une réaction très vive. En étendant la masse avec une certaine quantité d'eau et en poussant la température jusqu'à ébullition, le précipité disparaîtra, il y aura un dégagement considérable d'alcool, et dans le liquide qui est d'un rouge très foncé, on trouvera du chlore, mais non pas de l'acide pyromucique. Le gaz ammoniaque sec, en agissant sur une dissolution alcoolique d'éther chloropyromucique, donne naissance à de l'hydrochlorate d'ammoniaque, à une petite quantité d'hydrocyanate d'ammoniaque, met en liberté beaucoup de charbon, et rien ne se dégage que l'excès du gaz ammoniaque :

tous ces phénomènes sont accompagnés d'une élévation de température.

D'après ces propriétés, il paraît incontestable que l'éther pyromucique, exposé à l'action du chlore, se transforme en un corps particulier, doué de propriétés bien distinctes et tranchées. L'analyse nous fournira quelques données pour nous prononcer sur sa nature.

Les analyses suivantes ont été faites sur des échantillons préparés en différentes occasions. La méthode que j'ai suivie est celle de l'oxide de cuivre avec le condensateur de M. Liebig, etc., etc. J'ai pris toutes les précautions nécessaires pour que le chlorure de cuivre, qui se formerait pendant l'expérience, trouvât à l'entrée du tube du chlorure de calcium, une température assez basse pour se condenser, mais assez élevée pour l'évaporation de l'eau.

Matière, 0,601.

I.	Acide carbonique...	0,651 =	carbone....	29,95
	Eau..............	0,153 =	hydrogène..	2,82

Matière, 0,778.

II.	Acide carbonique..	0,852 =	carbone....	30,28
	Eau.............	0,192 =	hydrogène..	2,73

J'ai cherché le chlore en chauffant une quantité donnée d'éther chloropyromucique dans un tube rempli de chaux caustique, préalablement lavée et calcinée peu de temps avant l'expérience. J'ai dissous le tout dans l'acide nitrique pur, filtré et précipité par le nitrate d'argent.

Matière, 1,130.

I.	Chlorure d'argent....	2,287	Chlore....	49,91

Matière, 1,802.

II. Chlorure d'argent..... 3,634 Chlore.... 49,75

La moyenne tirée de ces analyses est :

	Trouvé.			Calculé.
Carbone.....	30,11	= C^{28}......	1070,11	30,22
Hydrogène...	2,77	= H^{16}......	99,83	2,81
Chlore......	49,83	= Cl^{8}......	1770,60	50,00
Oxigène.....	17,29	= O^{6}......	600,00	16,97
	100,00		3540,54	100,00

Si l'on considère l'absence totale de phénomènes, à l'élévation de température près, pendant l'action du chlore sur l'éther pyromucique ; si l'on considère les phénomènes qui accompagnent l'action de la potasse sur l'éther chloropyromucique ; c'est-à-dire le dégagement d'alcool et la disparition de l'acide pyromucique, on est porté à croire que le chlore se combine tout simplement à l'acide de l'éther, en formant un nouvel acide, sans porter atteinte ni à la constitution de la base, ni à la qualité du composé. Par conséquent, la formule rationnelle de ce nouveau corps serait

$$\underbrace{C^{20} H^{6} O^{5} Cl^{8}}_{\text{Nouvel acide.}} + \underbrace{C^{8} H^{10} O}_{\text{Éther.}},$$

savoir : un nouvel éther composé, dérivé d'un autre éther par la simple addition d'un nouvel élément. Malheureusement, la potasse et l'ammoniaque attaquent avec tant d'énergie ce nouvel éther, qu'on ne peut pas se flatter d'en isoler l'acide dont le nom serait *acide chloropyromucique*.

L'action du chlore sur l'éther pyromucique est fort curieuse, car elle est sans exemple. Il est vrai que l'action du chlore sur les éthers composés est presque inconnue : mais le peu qu'on sait de cette action n'offre rien d'analogue. J'ai tenté l'action de cet agent sur les éthers citrique, mucique, pyrocitrique, pyrotartrique, camphorique et œnanthique : à l'exception des deux derniers, les autres n'ont donné aucun indice de réaction ; et les phénomènes que jai observé dans les éthers camphorique et œnanthique, soumis à l'action du chlore, sont des phénomènes de substitution que je ferai connaître plus tard, et qui n'ont aucun rapport avec ce qui arrive dans l'éther pyromucique.

Note sur le Gisement du Mercure natif, et particulièrement sur celui du bassin tertiaire de Montpellier;

PAR MARCEL DE SERRES.

Le gisement du mercure natif paraît tout-à-fait indépendant de l'époque de formation des roches dans lesquelles on le découvre ; seulement il est répandu avec beaucoup plus d'abondance dans les roches primitives que dans les sédimentaires. La cause de cette différence tient peut-être à ce que les premières ont été solidifiées à une époque où la température du globe était plus élevée que celle où ont eu lieu les dépôts de sédiment. On

peut du moins le présumer, le mercure natif se montrant généralement disséminé en gouttelettes très fines au milieu des roches diverses qui le contiennent, disposition qui annonce que ce métal a dû y être amené par une véritable sublimation, c'est-à-dire de bas en haut.

La présence du mercure, dont la volatilisation est très grande dans les roches où on l'observe, dépendant de la température intérieure du globe, on conçoit pourquoi on le rencontre si rarement dans les terrains récens, et pourquoi il est si fréquent au milieu des interstices et des fissures des roches primitives. On conçoit aussi comment il se fait que le mercure natif soit en quelque sorte éparpillé au milieu des couches terrestres, et qu'il n'y forme jamais des amas assez considérables pour être l'objet d'exploitations régulières et constituer des mines proprement dites.

Probablement à raison de ces circonstances, on a long-temps douté que le mercure natif existât réellement dans les terrains tertiaires sur lesquels la ville de Montpellier est bâtie, quoique ce fait ait été annoncé en 1760 avec des détails propres à en démontrer la réalité. A la vérité, peu de temps après cette annonce, les naturalistes de Montpellier n'ayant pas sur la température de la terre les idées que nous ont données les observations récentes, et ne concevant pas la présence de ce métal dans nos terrains presque superficiels, ont voulu l'expliquer d'une manière assez singulière. Ces naturalistes ont supposé que le mercure natif découvert à Montpellier dans tant de points différens, devait son origine à la grande quantité de ce métal qu'exigent les maladies vénériennes qui y sont traitées. Ainsi, selon eux, la présence de ce métal

dans le sol sur lequel est bâtie la moderne Épidaure serait le résultat de la décomposition des diverses préparations mercurielles jetées après leur emploi et la plupart du temps enterrées.

S'il en était ainsi, le mercure devrait se trouver, non en globules séparés, mais réuni sur certains points de manière à y constituer de petits dépôts ou des amas plus ou moins considérables. Rien de semblable n'a été cependant observé dans les lieux où l'on découvre ce métal; loin qu'il en soit ainsi, ces gouttelettes toujours éparses et quelquefois fort nombreuses, cessent tout-à-coup pour reparaître de nouveau à des distances plus ou moins grandes, et toujours avec les mêmes circonstances.

Si le mercure natif se rencontrait dans le sol de Montpellier d'une manière accidentelle, on ne l'y verrait point accompagné par le mercure muriaté ou calomel, dont les cristaux formés par des prismes à base carrée, plus ou moins modifiés sur les bords, sont disséminés au milieu des gouttelettes de mercure natif. Le mercure muriaté amorphe ne s'y montrerait pas non plus sous la forme de veines cylindriques extrêmement déliées, dont les ramifications s'étendent en différens sens et dans diverses directions.

Enfin, ce qui tranche toute difficulté, le mercure natif ne se présente pas uniquement (ainsi qu'on l'avait d'abord supposé d'après l'explication admise) dans le sol sur lequel Montpellier est bâti, mais on le découvre également dans celui des environs de cette ville. En effet, ce métal a été également rencontré dans différens points de nos environs, et il se pourrait que la stérilité du sol où on le reconnaît tînt à sa présence. Du moins l'habile

agronome de Turin, M. Bonnafous, a-t-il présumé que l'infertilité de certains terrains calcaires des environs de Montpellier pouvait bien dépendre en partie de cette cause. Il serait curieux de s'assurer si de pareils effets n'auraient pas lieu ailleurs par suite des mêmes circonstances.

Quoi qu'il en soit, le mercure natif que l'on découvre à Montpellier ou dans nos environs s'y rencontre dans les terrains tertiaires supérieurs, au dessous des sables marins qui en composent la couche la plus superficielle. Ces sables plus ou moins pulvérulens, entre les masses desquels l'on observe des bancs de grès, recèlent un assez grand nombre de débris organiques, parmi lesquels abondent les mammifères marins et terrestres. L'on y voit également une assez grande quantité de reptiles avec quelques oiseaux et un petit nombre de coquilles parmi lesquelles abondent les huîtres, particulièrement l'*ostrea undata* disposée en bancs plus ou moins continus.

Au dessous de ces sables, l'on découvre des marnes argilo-calcaires jaunâtres, dans lesquelles on observe beaucoup moins de débris organiques que dans les sables qui les surmontent. C'est uniquement dans ces marnes marines constamment supérieures aux bancs pierreux méditerranéens, ou calcaires moellons, que l'on rencontre le mercure natif et muriaté. Le premier se montre disséminé dans les marnes comme au milieu des roches solides qui le contiennent ordinairement, c'est-à-dire en petites gouttelettes éparses, distribuées de la manière la plus irrégulière au milieu de leurs masses. Le second a une tout autre disposition; il s'y présente, ainsi que nous l'avons fait observer, en veines cylindriques, fines

et déliées, dont les ramifications s'étendent en différens sens et dans diverses directions.

Ce gisement de mercure natif sans aucun indice de cinabre n'est point sans quelque rapport avec celui de Peyrat-le-Château (Haute-Vienne), dont nous devons la connaissance à M. Alluaud aîné de Limoges; toute la différence que l'on remarque entre ces deux deux gisemens tient à la diversité des formations dans lesquelles l'on découvre ce minéral sans aucune trace de mercure sulfuré. Le dernier appartient aux terrains primordiaux, et son étendue paraît être restreinte à quelques pieds. Malgré ce dernier point de fait, qui est du reste loin d'être certain, M. Alluaud pense que le mercure natif était ou disséminé dans la roche granitique désagrégée qui lui sert de gangue en petits amas irréguliers par leur forme et par leur étendue, et que dans ce cas sa formation était contemporaine à la roche, ou qu'il remplissait des scissures aujourd'hui imperceptibles et dans lesquelles il aurait été amené postérieurement par sublimation de l'intérieur de la terre, ce qui nous paraît infiniment plus probable.

Le mercure natif n'existe pas à Peyrat dans toute la roche granitique, mais seulement dans quelque partie de cette roche où l'on ne distingue ni couche, ni filon, ni fente. Ce minerai y suit cependant des plans bien déterminés n'ayant que quelques pouces d'épaisseur. On l'a également rencontré sur plusieurs points séparés, éloignés les uns des autres, n'ayant aucune communication entre eux, disposition qui éloigne toute idée d'infiltration supérieure et accidentelle, puisque dans ce dernier cas le métal eût occupé un espace circonscrit dans quelque

fente de rocher. Or comme la disposition du mercure natif dans les environs de Montpellier est la même que celle du mercure de la Haute-Vienne, l'un et l'autre doivent se trouver dans les rochers qui les renferment par suite de la même cause, c'est-à-dire par des effets de sublimation.

Dans l'une comme dans l'autre de ces localités, on a recueilli une quantité assez considérable de mercure coulant; seulement le premier a été rassemblé dans des marnes jaunâtres marines tertiaires, et le second dans un granite désagrégé, à grain fin, très quartzeux, dont le feld-spath est décomposé : un seul particulier en a obtenu, soit à Montpellier soit à Privat, plus de douze livres; d'autres en ont également réuni des quantités plus ou moins considérables. Aussi M. Alluaud pense que des recherches devraient être faites dans la Haute-Vienne afin de s'assurer s'il ne serait pas possible d'exploiter cette mine de mercure d'autant plus profitable que l'on n'aurait pas de frais à faire pour la préparation du métal.

L'analogie entre les deux gisemens de mercure dont nous nous occupons est trop grande pour ne pas supposer que la présence de ce métal dans les roches de diverse nature qui le contiennent dépend d'une seule et même cause; dès lors les recherches faites pour découvrir ce métal dans une localité peuvent très bien éclairer celles qu'il serait utile d'entreprendre dans une autre. Si donc nous nous appuyons sur celles qui ont été tentées à Montpellier, nous voyons qu'il est inutile de se livrer à des recherches tendantes à s'en procurer. En effet, le mercure natif n'existe dans les terrains superficiels que parce qu'il y a été amené par sublimation, et il y est beaucoup trop

disséminé et les espaces qu'il occupe trop restreints pour pouvoir jamais être l'objet d'exploitations régulières et profitables.

A Montpellier comme dans la Haute-Vienne, le mercure natif est répandu sur plusieurs points séparés et distans les uns des autres, lesquels n'ont entre eux aucune espèce de communication. On le voit disséminé dans les marnes tertiaires comme dans les roches granitiques de Peyrat, en petites goutelettes éparses plus ou moins réunies et plus ou moins inégalement distribuées dans les interstices ou les vides des roches qui lui servent de gangue. Ce métal n'y est donc jamais d'une manière continue ni en couches ni en filon; comment dès lors pouvoir en poursuivre la recherche avec quelque certitude?

Cette sorte de gisement n'a donc d'autre intérêt que de confirmer cette température intérieure du globe, suite de la température plus élevée dont la surface a joui dans les temps géologiques, et qui a été la cause de tant de phénomènes naturels. Cette chaleur, comme celle que dans les temps actuels nous transmettent les rayons solaires, a été la source de tous les mouvemens qui ont animé la surface de la terre, et qui ont encore lieu, mais seulement avec une moindre intensité.

Serait-ce enfin à une cause du même genre qu'il faudrait attribuer la présence du zinc oxidé et du cobalt manganésifère accompagné des métaux qui lui sont ordinairement associés, le cuivre et l'arsenic, reconnus depuis peu de temps dans les terrains tertiaires des environs de Paris. On serait tenté de le supposer en voyant que ces métaux ne sont pas connus ailleurs dans des formations du même genre, et en considérant la petite

quantité que l'on en découvre dans les terrains tertiaires où ils ont été rencontrés. S'il en était ainsi, on concevrait comment il se peut que la présence de ces métaux dans les formations tertiaires ainsi que celle du mercure natif des environs de Montpellier paraisse jusqu'à présent un phénomène restreint à un seul point du globe. La seule difficulté que présente l'admission de cette hypothèse tient à la fixité de ces minerais. Cependant parmi les métaux qui les forment, il en est un dont la volatilité est assez grande ; l'on conçoit alors facilement comment le zinc volatilisé par une véritable sublimation peut passer à l'état d'oxide en traversant les couches terrestres, d'autant que par l'effet de la sublimation il arrive jusqu'aux plus superficielles.

Rapport sur le Papier de Sûreté de M. Mozard.

(Commissaires, MM. Gay-Lussac, Dulong, de la section de Physique, et tous les membres de la section de chimie, MM. Deyeux, Thénard, d'Arcet, Chevreul, Robiquet; Dumas, rapporteur.)

L'Académie a donné son approbation à deux rapports de la commission des encres et papiers de sûreté, où celle-ci met en évidence toute l'utilité d'une encre indélébile bien préparée, et où elle indique le parti plus borné, mais réel, que l'on peut tirer d'une vignette délébile, imprimée au moyen de l'encre ordinaire. La préparation de ces deux produits est fondée sur des principes absolus : ce qui explique la préférence dont ils sont l'objet de la part de la commission.

En effet, si elle a conseillé l'emploi de l'encre de Chine, convenablement acidulée (1), comme encre indélébile, c'est qu'on ne connaît jusqu'ici aucun corps capable de la dissoudre ; c'est que la commission n'a jamais pu extraire cette encre tout entière par des procédés mécaniques, une fois qu'elle avait pénétré profondément dans le papier.

De même, quand la commission a conseillé l'emploi de vignettes délébiles, imprimées avec l'encre ordinaire, c'est qu'elle pensait que le caractère fondamental d'une semblable vignette consiste précisément dans l'identité absolue de son encre avec l'encre ordinaire de l'écriture. Par là, on est parfaitement assuré que si l'écriture en encre ordinaire est attaquée, la vignette le sera aussi. On est également certain que la vignette demeurera intacte, tant que l'écriture elle-même n'éprouvera pas d'altération.

Bien plus, quand même il existerait une matière capable de subir des modifications exactement proportionnelles à celles de l'encre ordinaire, sous l'influence de

---

(1) Lorsque la Commission a fait son premier rapport en 1831, on n'employait pour ainsi dire que le papier collé à la colle animale, de telle sorte que l'encre de Chine faiblement acidulée pénétrait bien dans la pâte du papier. Mais depuis cette époque le collage fait au moyen de l'amidon, du savon résineux et de l'alun est devenu d'un usage général. La pénétration de l'encre de Chine acidulée ne s'opérant pas aussi bien dans cette espèce de papier, il devient nécessaire d'augmenter la quantité d'acide ou d'accorder la préférence à l'encre alcaline dont la Commission a parlé dans son dernier rapport.

Du reste, la Commission se propose de faire à ce sujet une série d'expériences propres à fixer les nouveaux dosages d'une manière exacte, et elle en rendra très prochainement compte à l'Académie.

tous les agens connus, la commission en repousserait l'emploi, s'il s'agissait de la fabrication d'un papier légal; convaincue que cette parité dans les réactions disparaîtrait par la suite, à mesure que la marche de la science ferait découvrir des agens nouveaux. Ce point de vue explique pourquoi la commission a mis de côté jusqu'ici, non seulement tous les procédés de ce genre qu'elle aurait pu imaginer, mais encore ceux qui avaient été soumis à son examen. Elle a dû s'occuper des moyens de sûreté absolus, avant de parler de ceux que leur nature condamne à n'offrir autre chose que des garanties relatives.

Tel est le caractère d'une espèce de papier de sûreté qui, dans ces derniers temps, a été livré au commerce et préconisé comme éminemment propre à prévenir toute falsification d'écriture. Nous voulons parler du papier connu sous le nom de *Papier Mozard*, bien que M. Mozard n'ait pas été le premier à entretenir l'Académie de ce genre de produits.

En effet, ce papier nous est arrivé d'abord sous le nom de *Papier sensitif*; il nous était soumis par M. Debraine qui avait combiné sa recette avec assez d'art pour qu'un obstacle réel vînt s'opposer à l'emploi de chacun des réactifs mis en usage par les faussaires, dans les circonstances les plus communes : on va le voir néanmoins, cette recette était insuffisante : elle était d'ailleurs fort compliquée. Bientôt la propriété du procédé passa en d'autres mains, la recette fut simplifiée, et à diverses reprises on a cherché les moyens de lui donner les garanties qui lui manquaient pour répondre aux objections et aux exigences de la commission, qui s'est trouvée, relativement à cette

affaire, dans une situation qu'elle aurait dû faire cesser plus tôt. Quand elle élevait quelque difficulté grave contre l'emploi de ce papier, les propriétaires du procédé lui demandaient un sursis. Dès qu'ils croyaient l'avoir levée ils se plaignaient hautement de ce que le rapport ne se faisait pas, accusant ainsi la commission des retards qu'ils avaient souvent sollicités eux-mêmes.

Ainsi, le *papier sensitif* nous est parvenu le 11 décembre 1833; mais le 5 août 1834, l'auteur demandait que le rapport fût différé. Ainsi, on nous transmettait de nouveaux papiers le 5 avril 1835; mais le 13 juin on demandait un sursis. Le 26 juin de la même année, on pressait le rapport, mais le 15 novembre on n'en voulait plus, ou du moins on demandait que le rapport ne s'occupât que d'un papier filigrané, qui réalise à peu près le papier à vignette délébile de l'Académie, et qui diffère à tous égards du papier sensitif.

Obligés de varier ainsi leurs procédés à chaque instant pour répondre aux objections de la commission, les fabricans de ce papier de sûreté ont dû se livrer à une foule de tâtonnemens qui produisaient des papiers imparfaits contre lesquels s'élevaient des objections nouvelles. De là, beaucoup de petits incidens dont il est inutile de rendre un compte détaillé à l'Académie et que nous laisserons de côté pour nous attacher à l'examen des échantillons de papier que M. Mozard nous a présentés comme étant ses meilleurs produits et que nous avons pu considérer en effet comme tels. Ainsi, les premiers papiers qu'on nous a remis étaient mal fabriqués, d'une épaisseur et d'une teinte inégale; les deux faces de la feuille n'offraient pas la même nuan ; le réactif qui

doit les rendre papiers de sûreté était inégalement réparti. Ces défauts ont successivement disparu, et ils tenaient moins en effet à la nature des procédés qu'à l'inexpérience des ouvriers.

En supposant que la fabrication soit régularisée sous ce rapport, et elle peut l'être, comme le prouvent les papiers mis sous les yeux de l'Académie, examinons en quoi consistent les propriétés de ce papier de sûreté.

Comme on voit, il est incolore ou légèrement coloré. Or il change de couleur et se colore presque toujours fortement, quand il est mis en contact avec un réactif capable d'agir sur l'encre ordinaire.

Les acides le colorent plus ou moins fortement en bleu.

Les alcalis lui donnent une teinte brune.

L'eau de javelle, le chlorure de chaux le colorent en brun.

Mis en contact avec la dissolution aqueuse de chlore, il devient brun, et les caractères de l'écriture, quand le papier en porte, après avoir disparu momentanément, reparaissent bientôt, puis s'effacent tout-à-fait.

En un mot, quoique l'ammoniaque et le vinaigre agissent faiblement sur lui, il n'en est pas moins vrai qu'en général un réactif capable d'altérer l'écriture que ce papier porte lui fait éprouver à lui-même des modifications de teinte plus ou moins prononcées.

Le papier dont il s'agit doit toutes ces propriétés à des réactifs chimiques qu'on introduit dans sa pâte. Ils sont insolubles dans l'eau et incolores, mais les acides, les bases, le chlore et les chlorures décolorans les décomposent très promptement et donnent ainsi naissance à des combinaisons nouvelles et colorées.

Quelquefois, ce papier est coloré lui-même uniformément d'une teinte bleue, rosée où jaune, qui est délébile, mais à laquelle la commission n'a pu attacher aucune importance bien convaincue que cette teinte s'effacerait ou se modifierait du moins sous l'influence de la lumière et qu'elle ne saurait offrir aucune garantie en elle-même.

Abstraction faite de la teinte de ce papier et tenant compte seulement des variations éprouvées par les réactifs qu'il renferme, voyons s'il peut s'opposer aux falsifications d'écriture, s'il peut prévenir le lavage des vieux papiers timbrés, et s'il n'offrirait aucun inconvénient particulier, dans le cas où il serait adopté par l'administration.

En effet, ce papier de sûreté a été non seulement offert au commerce et aux particuliers, mais il l'a été aussi à l'administration. M. le ministre de la justice a même chargé l'Académie d'examiner les échantillons qui lui avaient été adressés, et cette circonstance nous a obligés à soumettre ce papier à des épreuves plus complètes et plus sévères; car il s'agit, comme on le voit, d'un papier qu'on annonce comme également propre à la consommation journalière des particuliers, aux transactions du commerce, à la correspondance des ministres, à la fabrication des passeports et registres de l'état civil, enfin à la fabrication du papier timbré.

Examinons d'abord s'il peut prévenir en effet le lavage du papier timbré.

La commission ne le pense pas, quoiqu'elle n'ait pas pu le prouver par une expérience directe, puisque le papier timbré actuel n'est pas fabriqué au moyen de cette

espèce de papier. Mais elle s'est assurée qu'on parvient très facilement à enlever au papier Mozard tous ses réactifs et qu'on le change ainsi parfaitement en papier ordinaire. Elle s'est assurée également que l'on peut donner au papier ordinaire les réactifs dont il s'agit et le convertir ainsi en papier Mozard. Ces deux opérations se font rapidement et par des procédés économiques.

Ainsi, supposons que notre papier timbré actuel avec ses trois timbres indélébiles fût fabriqué au moyen du papier Mozard, qu'en arriverait-il, quand bien même il serait impossible d'en effacer l'écriture, ce qui n'est certainement pas exact? Pas autre chose, sinon que les laveurs de papier timbré enlèveraient en même temps l'écriture et les réactifs, et qu'ils restitueraient ensuite ces derniers. En fabrique, cette opération n'offrirait aucune difficulté. A la vérité, M. Mozard ajoute à son papier timbré un filigrane délébile que le laveur des vieux papiers timbrés ne pourrait pas rétablir; mais la garantie que ce filigrane présente est tout-à-fait indépendante de celle qu'on doit attribuer aux réactifs mis dans la pâte du papier, et il est évident qu'entre ce filigrane délébile et la vignette délébile de l'Académie, il n'existe aucune différence sous le point de vue chimique, puisque leur coloration est également due à l'encre ordinaire.

Ainsi, par lui-même, le papier Mozard ne saurait empêcher le lavage des vieux papiers timbrés, et s'il acquiert cette vertu, c'est en s'associant un filigrane délébile qui suffirait à lui seul pour cela.

Ceci bien établi, on a dit à la commission : laissons de côté le lavage des vieux papiers timbrés, mais ne trouveriez-vous pas du moins quelque avantage en ce qui

concerne les faux, à imprimer cette vignette délébile sur le papier Mozard ? N'y aurait-il pas là une double garantie, puisque le papier timbré se colorerait en même temps que la vignette s'effacerait, puisque le faussaire aurait à lutter contre deux obstacles et qu'il aurait à la fois à rétablir la vignette et à restaurer la teinte du papier ?

La commission a dû chercher d'abord si le papier Mozard offrirait à l'administration du timbre des garanties convenables de durée. Quoiqu'elle ne puisse offrir à ce sujet que des probabilités, elles sont fondées pourtant sur des circonstances qui méritent l'attention la plus sérieuse de la part de l'administration du timbre.

En effet, le *papier Mozard,* tel que nous l'avons reçu, semble retenir plus d'eau que le papier ordinaire. Divers échantillons ont perdu par la dessiccation, tantôt 5, tantôt 6 et tantôt même 8 pour 100 d'eau. Dans les mêmes circonstances, le papier ordinaire n'en perdait que 3 ou 4 pour 100. Si le *papier Mozard* possède cette propriété d'une manière constante, qu'elle ne tienne pas à quelque accident de fabrication susceptible d'être corrigé, ce défaut serait grave. Parmi les causes qui tendent à altérer le papier, on sait que l'action de l'humidité est l'une des plus efficaces, et la commission pense qu'un papier trop hygrométrique doit être par cela seul repoussé par l'administration.

Il ne faut pas croire d'ailleurs qu'il soit indifférent, sous le rapport de la durée, d'ajouter des réactifs à la pâte du papier. Il est beaucoup de corps susceptibles d'être utilisés comme moyens de sûreté et dont la commission blâmerait l'emploi, car ils pourraient à la longue en altérer la fibre. Dans le cas actuel, elle doit dire ce-

pendant que les réactifs employés sont de telle nature qu'ils ne peuvent nuire à la durée du papier, qu'en lui donnant de la porosité, comme le ferait une poudre quelconque.

Mais le *papier Mozard* est plus combustible que le papier ordinaire : il est même quelquefois tellement combustible qu'il brûle comme de l'amadou. Pour quelques unes des variétés de ce papier, il suffit d'en allumer un fragment, d'éteindre la flamme et d'abandonner le papier à lui-même, pour le voir brûler jusqu'à la dernière parcelle et quelquefois même en scintillant, comme s'il contenait du nitre. Il est possible que cette combustibilité singulière tienne à quelque vice de fabrication ; car elle ne nous a pas semblé en rapport avec la proportion de réactif contenue dans le papier.

A peine cet inconvénient lui était-il signalé que M. Mozard s'est attaché à le faire disparaître : il y est parvenu, mais c'est jusqu'ici en réduisant la dose de ses réactifs et en la réduisant à un tel degré que la sensibilité de son papier s'en trouve beaucoup trop diminuée. En effet, tandis que ses anciens échantillons, assez variables d'ailleurs, renfermaient de 6 à 12 pour 100 des réactifs qui leur assignent un caractère utile; dans les derniers, M. Mozard a réduit cette dose à moins de 2 centièmes. Dès lors, son papier ne reçoit plus que des colorations fort équivoques, de la part des agens chimiques.

Ces hésitations montrent assez que le *papier Mozard* n'est pas fabriqué avec la précision qui est indispensable pour tout papier destiné à devenir le dépositaire des actes publics ou privés ; et, dans l'état des choses, c'est à peine si nous oserions assurer qu'on pourra le

fabriquer d'une manière constante. Nous serions même positivement hors d'état d'indiquer à quelle dose les réactifs qu'on fait entrer dans sa pâte devraient être employés, pour être suffisamment utiles, sans devenir nuisibles.

Mais il y a plus, le *papier Mozard* est destiné à déceler les tentatives de faux, par la production de taches uniformes ou capricieusement zonées, et la commission est très loin d'admettre que des taches de cette nature puissent avoir toute l'autorité qu'on veut leur accorder.

Livré à la consommation, le *papier Mozard*, comme tous les autres papiers, serait exposé, en effet, à des accidens domestiques de nature à le mettre en contact avec des acides ou des alcalis, et s'il en résultait des taches, celles-ci ne fourniraient-elles pas un prétexte d'accusation injuste contre l'honnête homme, une excuse habilement ménagée pour le fripon? Or, il faut en convenir, le vin, le vinaigre, l'eau, le savon, l'urine pourrie produisent sur ces papiers des effets analogues à ceux que les acides ou les alcalis y font naître; le café, les infusions colorées peuvent y occasioner des taches difficiles à distinguer de celles qui auraient été produites dans une tentative maladroite de faux. Ces faits posés, n'est-il pas à craindre qu'à l'aspect de tant de maculatures accidentelles, les experts fussent très embarrassés de décider si celles qui seraient soumises à leur examen devraient être attribuées à la main d'un faussaire ou au contact fortuit de l'un des liquides déjà cités? On peut être assuré d'ailleurs que le faussaire ne manquerait pas de prendre quelque précaution, quand il verrait que malgré tous ses efforts, il reste quelque tache permanente sur la por-

tion de papier où il a opéré. La première qu'il mettrait tout naturellement en usage, consisterait à noyer cette maculature, au moyen d'une autre plus étendue et produite par du vin, du café ou par tout autre liquide analogue.

Jusqu'ici, nous avons raisonné comme si le papier Mozard renfermait véritablement un réactif incolore, qui se colorerait constamment quand on parviendrait à effacer l'écriture, et l'on peut voir que, dans cette hypothèse même, ce papier ne mériterait pas les éloges dont il a été l'objet de la part de quelques chimistes qui n'en avaient pas fait sans doute un examen assez approfondi.

Mais quoique personne jusqu'ici hors de la commission n'ait pu faire, nous dit-on, ni un faux général ni un faux partiel sur le papier Mozard, cette inviolabilité est-elle bien réelle? *A priori*, aucun de nous n'y aurait cru, car l'art de s'opposer aux faux repose sur des principes auxquels le papier Mozard ne satisfait pas entièrement. Ainsi, quand bien même nous aurions échoué dans nos tentatives, nous aurions tenu un langage très réservé, convaincus que de plus habiles que nous auraient pu réussir.

Toutefois, un faux général devait s'exécuter sans peine sur le papier Mozard, puisque rien n'empêchait de lui ôter ses réactifs.

En effet, sur une pièce nous avons conservé la signature de M. Mozard, effacé quelques lignes d'écriture et converti le papier primitif en papier ordinaire. Sur une autre, nous avons conservé la signature de M. Mozard, ainsi que quelques mots d'écriture; puis effaçant tout le reste, nous avons encore transformé le papier Mozard en papier ordinaire. Or, il est bien clair que rien ne prouve

à présent que le papier employé fût primitivement du papier Mozard, et d'ailleurs, ainsi que nous l'avons déjà dit, rien n'empêcherait de lui rendre ses réactifs, si on le jugeait nécessaire.

Bien plus, nous avons pu effacer l'écriture en entier, sauf quelques mots, sauf la signature de M. Mozard, par exemple, et cela sans toucher en rien aux réactifs que son papier renferme, sans modifier même la nuance de celui-ci.

Nous n'avons point à nous expliquer ici sur les procédés que nous avons mis en usage. Qu'il nous suffise d'énoncer les faits et d'en produire les preuves.

D'après ce que nous venons de dire, on prévoit que, bien qu'un faux partiel soit beaucoup plus difficile qu'un faux général, cependant, un faux partiel lui-même devait être possible sur ce papier, quoi qu'en aient dit les personnes qui en ont fait l'objet de leurs expériences et qui en ont entretenu le public.

Sans doute une page d'écriture étant donnée, on ne parvient pas du premier coup à en effacer quelques mots sans laisser trace de l'écriture ou sans produire une tache visible sur le papier.

Mais on y parvient, et nous l'avons prouvé, en effaçant sur des papiers écrits par M. Mozard tel mot, telle portion qu'il a voulu, sans que la teinte du papier ait subi la plus légère altération, sans que ses réactifs aient éprouvé le moindre changement. Les procédés qui permettent d'opérer ces altérations d'écriture ne sont même ni bien difficiles à découvrir ni surtout difficiles à mettre en œuvre. La commission s'est attachée à démontrer qu'elles pouvaient avoir lieu sur des encres anciennes

tout comme sur des encres récentes, et qu'elles pouvaient se faire tout aussi bien sur du papier écrit avec la meilleure encre ordinaire que sur celui où l'on avait fait usage d'une mauvaise encre.

En ce qui concerne le papier de sûreté ordinaire de M. Mozard, la commission peut donc résumer ainsi les observations qu'elle a faites sur son compte :

Il est plus humide que le papier ordinaire ; il est plus combustible ; il paraît plus altérable.

Les réactifs qu'il contient se colorent sous l'influence de la sueur, de l'urine pourrie, de l'eau de savon, du vinaigre, du jus de citron. Le vin, le café, le thé lui-même y produiraient des taches suspectes.

Enfin, la falsification des écritures s'opère tout aussi bien sur ce papier que sur le papier ordinaire, quand on écrit sans précaution, avec de l'encre commune, ainsi que le pratique M. Mozard.

En examinant la nature des réactions auxquelles les élémens de l'encre et ceux du papier Mozard peuvent donner naissance, la commission s'est bientôt convaincue néanmoins qu'on pouvait faire de ce papier un usage mieux raisonné. Le papier Mozard possède en effet deux propriétés distinctes, et qui n'ont certainement pas été démêlées par ceux qui l'ont fabriqué. Il décèle l'emploi de certains agens de falsification par les taches que ceux-ci produisent : c'est là ce qui a fixé l'attention jusqu'ici et ce que la commission trouve de peu d'importance. Mais à cette propriété il en joint une autre : car il peut, sous certaines conditions, faire éprouver à l'encre employée de tels changemens, que les caractères qu'elle produisait se convertissent en caractères bleus, bien plus

difficiles à effacer que ceux produits par l'encre commune.

Ces caractères bleus se développent toujours, quand on écrit sur le papier Mozard avec une encre peu gommée et qu'on essaie ensuite de faire un faux partiel. Dans le dossier, il existe un grand nombre de lettres de M. Mozard. Plusieurs fois, il nous a adressé des pièces qu'il nous défiait de falsifier, et l'on aurait dû s'attendre à le voir, en pareil cas, faire usage de toutes les ressources que son papier pouvait offrir. Il n'y aurait certainement pas manqué, s'il les eût connues; mais la vérité est que toutes les falsifications que nous avons tentées sur sa correspondance ont réussi sans difficulté, ainsi que celles que nous avons essayées sur les pièces qu'il nous défiait d'altérer.

Ainsi, M. Mozard n'avait pas su se garantir des inconvéniens du procédé de collage actuel ni choisir l'encre la plus convenable à son papier, il n'avait pas su se placer dans les meilleures conditions. La commission s'y est mise, autant qu'elle l'a pu; elle a écrit avec une encre très peu gommée, et le faux partiel en est devenu plus difficile; mais il a néanmoins été possible.

Elle a été plus loin, et pour faciliter la pénétration de l'encre, elle a écrit sur du papier humide; le faux partiel est devenu plus difficile encore, mais on a pu néanmoins l'exécuter.

Enfin, et pour réunir d'un seul coup les conditions les plus favorables au papier Mozard, la commission a écrit sur du papier très mince, d'un tissu lâche, après l'avoir humecté, et elle s'est servie d'une encre très coulante. Au moyen de cette réunion de circonstances, le faux partiel est devenu excessivement difficile, parce qu'il

fallait faire disparaître les caractères bleus, sans désagréger le papier; mais néanmoins on en est encore venu à bout. Ainsi, les faux partiels sont devenus de plus en plus difficiles, sans devenir impossibles pour la commission, qui doit déclarer néanmoins qu'ainsi employé, ce papier lui a offert plus d'obstacles qu'aucun autre papier de sûreté chimique dont elle ait connaissance.

Malgré toute sa bonne volonté, la commission n'a donc pas pu tirer de cette propriété du papier Mozard, un parti assez utile pour qu'on puisse y voir une garantie absolue contre les faux partiels. Bien entendu qu'il n'est nullement question ici des faux généraux, que cette propriété ne saurait en rien prévenir.

Outre les réactifs que renferme la pâte du papier qui nous occupe, M. Mozard fait usage quelquefois d'un filigrane coloré par une matière délébile; son introduction se fait au moment même de la fabrication du papier. La machine qu'il emploie fournit deux feuilles minces de papier qui vont se superposer et se souder sous la pression des cylindres, après que l'une d'elles a reçu le filigrane coloré. Celui-ci se trouve donc enfermé entre les deux lames qui composent la feuille.

M. Mozard s'est servi, pour obtenir son filigrane, comme nous l'avons déjà dit, d'une couleur délébile, et c'est pour nous une occasion de remarquer de nouveau combien, faute de principes arrêtés sur cette matière, les personnes qui s'en occupent sont sujettes à se jeter dans une fausse direction. En effet, le filigrane délébile de M. Mozard, s'effaçant tout-à-fait et en même temps que l'écriture, ne peut prévenir en rien les faux généraux. Comme il est d'ailleurs susceptible d'être imité manuel-

lement, il n'ajoute aucune force à son papier contre le faux partiel. Mieux valait rendre ce filigrane indélébile, en l'imprimant, comme la commission l'a conseillé, au moyen du sulfate de baryte coloré par le noir de fumée; car alors, pour faire un faux général sur le papier Mozard il aurait fallu non seulement lui enlever ses réactifs, mais encore les lui rendre : ce qui aurait un peu compliqué l'opération.

A la vérité, un filigrane indélébile serait sans utilité pour prévenir les faux partiels, et nous avons reconnu qu'ils pourraient se faire à la rigueur sur papier Mozard, dans les circonstances même les plus défavorables au faussaire, et que dans les circonstances ordinaires, il n'était pas très difficile de les pratiquer.

M. Mozard a cherché un remède à ce défaut dans l'emploi des vignettes délébiles conseillées par l'Académie et exécutées par M. Emile Grimpé. Il a couvert son papier des vignettes de cet habile artiste ; mais dans ce cas encore, M. Mozard a fait une application peu utile d'un bon procédé. En effet, quand nous avons essayé d'effacer quelques mots sur le papier de M. Mozard, muni de cette vignette, nous y sommes très bien parvenus : le papier n'a présenté d'autre garantie que celle qu'il tirait de la vignette, et si nous avons fait un faux partiel, à cela près qu'il faudrait rétablir la vignette là où elle est effacée, on conçoit qu'un faux général n'offrait aucune difficulté, puisqu'on ne laisserait pas trace de la vignette elle-même.

M. Mozard se trouverait donc invinciblement conduit à adopter pour son papier un filigrane indélébile et une vignette délébile, c'est-à-dire les deux choses que la com-

mission juge parfaitement suffisantes pour préserver le papier ordinaire; ou bien il se trouverait forcé de faire usage d'encre de Chine acidulée ou alcalisée, et la garantie qu'il en obtiendrait serait encore à peu près la même que celle qu'on obtient de l'emploi de ce moyen sur le papier ordinaire. Nous devons dire pourtant que, dans ce cas, si l'on parvenait à enlever l'encre de Chine par des procédés mécaniques, il resterait encore à détruire les caractères bruns développés par l'alcali, ou les caractères bleus développés par l'acide muriatique, car ces corps en produisaient de tels en agissant sur le papier Mozard.

En somme, la commission arriverait donc à cette conséquence que si, à l'égard de certains agens, le papier Mozard, tel qu'il est, offre aux faussaires plus d'embarras que le papier ordinaire, il existe des agens à l'égard desquels son emploi et celui du papier ordinaire ne présentent plus aucune différence. Quoiqu'elle ait d'ailleurs indiqué quelques circonstances qui, développant dans ce papier un genre d'utilité auquel M. Mozard n'avait pas songé, en feraient un papier d'une falsification beaucoup plus difficile, comme on pourrait néanmoins exécuter un faux général ou même un faux partiel à la rigueur, la commission a le droit de répéter que pour produire un papier de sûreté vraiment efficace il faut combiner les difficultés opposées par un réactif chimique avec celles qu'on peut obtenir d'une application bien entendue des arts graphiques. La commission en était convaincue, et l'examen le plus scrupuleux du papier Mozard n'a pas changé ses convictions.

En s'occupant des papiers de sûreté, la commission a éprouvé quelque surprise à voir les principes les plus

simples d'une fabrication de ce genre méconnus par les personnes qui s'en occupaient, et elle a compris qu'il serait de quelque intérêt de les résumer en peu de mots dans ce rapport.

On peut diviser les papiers de sûreté en quatre classes :

1° Ceux qui sont teints uniformément d'une couleur délébile. Ils n'offrent qu'une garantie illusoire : car chacun peut effacer et remettre la teinte par un travail manuel ;

2° Ceux où la pâte du papier renferme des réactifs sans couleur, mais colorables par les agens qui effacent l'écriture. Le papier Mozard appartient à cette classe; mais comme on l'a vu, ses réactifs manquent de sensibilité. S'ils en avaient assez, il resterait toujours contre un papier de cette classe deux objections très graves : car le faussaire pourrait enlever les réactifs et les restituer ensuite, et les taches que le papier recevrait accidentellement viendraient toujours embarrasser la décision des experts.

Il faudrait chercher, en composant un tel papier, à y faire entrer des réactifs capables de rendre l'encre ordinaire ineffaçable ou beaucoup moins effaçable : c'est le seul genre d'utilité que la commission puisse leur reconnaître ;

3° On pourrait faire des papiers de sûreté qui joindraient à un filigrane indélébile une vignette incolore ou très pâle et susceptible de se colorer, toutes les fois qu'on essaierait de falsifier l'écriture. Ils paraissent capables de s'opposer également aux faux partiels et aux faux généraux; mais ils offriraient peut-être moins de garan-

ties que ceux que la commission a déjà indiqués de préférence ;

4° Viennent enfin les papiers de sûreté dont la commission a déjà conseillé l'emploi et où la couleur délébile est imprimée en vignette inimitable. Ils s'opposent à tout faux partiel, et à l'aide d'un filigrane indélébile, ils préviennent également bien tout faux général.

Nous souhaitons que M. Mozard puisse trouver dans ces indications quelques renseignemens utiles. Mais dans l'état actuel de la question, les recherches fort longues et fort pénibles auxquelles la commission a dû se livrer, la conduisent nécessairement aux conclusions suivantes, qu'elle a l'honneur de soumettre à l'approbation de l'Académie.

Conclusions.

1° Le papier Mozard ne peut, tel qu'il est, prévenir en rien les faux généraux ;

2° Bien fabriqué et bien employé, il peut opposer de grands obstacles aux faux partiels, mais sans les rendre impossibles ;

3° Son emploi pour la fabrication du papier timbré ou pour celle des passeports serait donc presque sans avantage, et d'ailleurs il est trop combustible pour qu'aucune administration doive l'adopter dans son état actuel.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées.

Observations sur le Déplacement et sur les Oscillations du Zéro du Thermomètre à Mercure ;

PAR M. C. DESPRETZ.

Présentées à l'Institut le 19 juin 1837.

I. J'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, le 10 février 1833, quelques observations sur le déplacement du zéro du thermomètre à mercure, dans le courant des expériences. J'ai de nouveau appelé l'attention sur ce point, le 23 janvier 1837, en lisant un Mémoire sur le maximum de la densité de l'eau et sur la dilatation de ce liquide.

II. *Déplacement du zéro avec temps.*

Occupé dès 1832 à rechercher avec tout le soin possible la température exacte du maximum de la densité de l'eau, j'ai craint que le zéro ne variât dans la détermination des deux points fixes ; j'ai pris le zéro avant et après l'action de l'eau bouillante, et j'ai vu qu'il baissait d'une manière très notable (1). J'ai, depuis cette époque, dû prendre, et j'ai pris en effet le zéro de mes instrumens, toutes les fois que j'ai eu à rechercher des températures fixes. Cette répétition de la détermination du zéro m'a fait connaître la durée de la période pendant laquelle le zéro continue à s'élever après la construction (2). Cette

(1) Observation confirmée en 1837 par M. Legrand.

(2) Bellani en Italie, Flaugerges en France, ont fait connaître les premiers l'ascension du zéro avec le temps. D'autres physiciens l'avaient observée sans la faire connaître, parce qu'ils l'avaient attribuée à quelque erreur d'observation.

durée n'est pas de trois à quatre mois, comme l'annonce M. Legrand, dans un Mémoire présenté à l'Académie, le 30 janvier 1837; mais bien de quatre à cinq années, du moins pour les thermomètres que j'ai employés, comme le montre le tableau suivant.

Les divisions rapportées sont les points où s'arrête le mercure dans la glace fondante : chaque nombre est la moyenne entre quatre nombres observés.

	Thermomètre V.		Thermomètre V'.	
	Divisions.	Deg. centigr.	Divisions.	Deg. centigr.
30 août 1832......	62,45 =	0°	87,95 =	0°
3 septembre......	62,85 =	0,11	88,10 =	0,03
5 septembre......	62,95 =	0,14	88,17 =	0,05
6 octobre........	63,15 =	0,19	88,52 =	0,13
8 novembre......	63,29 =	0,20	88,77 =	0,18
3 décembre......	63,35 =	0,22	88,85 =	0,20
5 janvier 1833....	63,35 =	0,22	88,85 =	0,20
7 avril..........	63,50 =	0,29	88,95 =	0,22
8 avril 1834......	63,80 =	0,37	89,45 =	0,33
20 avril..........	63,70 =	0,35	89,35 =	0,31
17 avril 1835......	63,80 =	0,37	89,50 =	0,35
2 octobre........	63,95 =	0,42	89,70 =	0,39
29 octobre........	63,95 =	0,42	89,85 =	0,42
21 septembre 1836.	63,95 =	0,42	89,85 =	0,42
5 février 1837....	64,10 =	0,46	89,95 =	0,45
9 février	64,15 =	0,47	89,95 =	0,45
21 février	64,10 =	0,46	89,95 =	0,45
4 juin............	64,05 =	0,44	89,95 =	0,45
23 juin...........	63,95 =	0,42	89,85 =	0,42

La variation ascensionnelle des deux thermomètres s'est soutenue depuis le 30 août 1832, jusqu'au mois de février 1837 : ce qui fait un intervalle de quatre ans et cinq mois.

La sensibilité des instrumens était telle, qu'on pouvait estimer un centième de degré sur les uns et deux à trois centièmes sur les autres.

La valeur d'une des divisions de V était de. 0°,277
Celle de V' était de.................... 0°,223
La variation totale de V a été de....... 0°,47
Celle de V' a été de................. 0°,45

Deux autres thermomètres p et q ont varié, dans le même intervalle de temps... $\begin{cases} p \text{ de } 0°,23 \\ q \text{ de } 0°,30 \end{cases}$

Un cinquième o a varié depuis le 23 novembre 1832 jusqu'au 20 mars 1837, de..... 0°,57
Un sixième a varié aussi depuis le 23 novembre jusqu'au 31 septembre, époque où il été cassé.
Une division de p correspondait à 0°,293, une de q à 0°,498, une de o à 0°,506.

Les quatre premiers avaient été construits dans le mois d'avril 1832; les deux autres ont été soufflés et remplis le 22 novembre 1832.

On n'a rapporté qu'un certain nombre de résultats; on aurait pu en rapporter un nombre double ou triple : les instrumens dont il est question ont servi dans des expériences qui ont été suivies pendant tout le temps cité; en sorte qu'ils éprouvaient des variations de tempéra-

ture qui allaient quelquefois de — 20 à + 20 degrés. Voilà pourquoi il arrivait que la période ascensionnelle était quelquefois stationnaire ou renversée.

Des thermomètres maintenus à une température constante, par exemple ceux qui seraient placés dans une cave profonde, n'éprouveraient, jusqu'à la limite, qu'un mouvement ascensionnel sans oscillations.

Les changemens dans la température de l'atmosphère, suffisent même pour déplacer le zéro. Ainsi, le zéro du thermomètre V avait déjà baissé le 4 juin d'une manière notable. Tous les autres ont présenté un abaissement très appréciable le 23 juin. Il suit de ce dernier résultat, que le zéro d'un thermomètre *baisse en été* et *monte en hiver*. Nous supposons que le mouvement ascensionnel soit arrivé à sa limite et que l'instrument ne serve pas à des expériences.

III. *Déplacement par le changement de température.*

Le zéro du thermomètre se déplace dans le courant des expériences. Si la température est maintenue très basse, il monte ; si la température est maintenue élevée, il baisse ; en sorte que, lorsque l'on prend le point de la glace, puis le point de l'eau bouillante, puis de nouveau le point de la glace, on trouve que celui-ci peut avoir baissé d'une quantité qu'il n'est pas permis de négliger dans des expériences précises, puisque cet abaissement est quelquefois d'un tiers de degré, même pour des thermomètres à petit réservoir.

Je rapporterai des observations faites sur trois thermomètres A E, B et D M.

Le thermomètre A E était fait depuis quelque temps, les deux autres ont été faits en 1832.

Je n'ai pu retrouver la date de leur construction.

Les divisions correspondantes à chaque thermomètre sont les points où s'arrête le mercure dans la glace fondante; tous ces thermomètres ainsi que les précédens étaient terminés par une capacité pleine d'air, de sorte que le réservoir était également pressé à l'extérieur et à l'intérieur.

La réaction moléculaire, après le soufflage et après l'opération de l'ébullition du mercure, était donc la cause du phénomène. Toute la masse du verre étant portée à une température de 300° à 500°, et la portion extérieure étant saisie la première au contact de l'air froid, on conçoit que la partie intérieure se trouvant dans un état de traction relativement à la partie extérieure, celle-ci cède peu. Il résulte d'ailleurs des faits rapportés dans ce mémoire, que la capacité du réservoir doit diminuer avec le temps.

Les divisions rapportées indiquent les points où s'arrêtait le mercure dans la glace fondante :

	Thermom. AE.		Thermom. B.		Thermom. DM.	
	Divis.	Centigr.	Divis.	Centigr.	Divis.	Centigr.
9 novembre 1832. .	23,10 =	0°	8,05 =	0°	30,30 =	0°
Après l'ébull. de l'eau	22,70 =	—0,31	7,80 =	—0,36	30,20 =	—0,06
11 novembre.	22,97 =	—0,20	7,85 =	—0,13	30,60 =	0,18
21 novembre.	23,05 =	—0,04	7,90 =	—0,10	30,62 =	0,19
1 décembre.	23,10 =	0	8,00 =	—0,03	30,72 =	0,23
7 avril 1833	23,20 =	0,08	8,33 =	0,13	30,90 =	0,36
4 avril 1834	23,20 =	0,08	8,10 =	0,03	30,97 =	0,40

Les deux thermomètres A E et B ont varié dans l'intervalle.

Le thermomètre D M a toujours eu un mouvement ascensionnel.

	Thermom. AE.	Thermom. B.	Thermom. DM.
	Divis. Deg.cent.	Divis. Deg.cent.	Divis. Deg.cent.
25 juillet 1834...	23,20 = 0°,08	8,20 — 0°,10	31,00 = 0°,42
17 avril.......	23,45 = 0°,27	8,37 = 0°,21	31,17 = 0°,46
2 octobre.....	23,42 = 0°,24	8,42 = 0°,24	31,20 = 0°,54
4 septembre 1836.	23,48 = 0°,30	8,42 = 0°,24	cassé.

Les deux thermomètres A E et B servent pendant un mois à déterminer des températures comprises entre 30° et 100°.

	Thermomètre AE.	Thermomètre B.	
	Divis. Deg. cent.	Divis. Deg. cent.	
5 décembre 1836..	23,10 = 0°	7,95 = —0°,07	avant l'ébullit.
	23,02 = —0,06	7,87 = —0°,12	après l'ébullit.
4 juin 1837.....	23,20 = 0,08	8,20 = 0°,10	
22 juin........	23,35 = 0,20	8,20 = 0°,10	avant l'ébullit.
	22,95 = —0,12	7,85 = —0°,13	après l'ébullit.

La valeur d'une division de AE était de.. 0,781
Celle de B........................... 0,653
Celle de DM.......................... 0,595

On ne doit pas chercher, dans le procédé qui servait à déterminer le zèro, la cause de toutes ces variations, puisqu'il était toujours le même : ce procédé consiste à envelopper le réservoir et la tige, de glace toujours identique; on la casse en petits fragmens, on la renferme dans une espèce de seau en bois, percé dans le fond de trois ouvertures étroites; l'eau provenant de la fusion de la glace s'écoule par ces ouvertures. Sans cette précaution, la

présence du liquide pourrait faire monter le zéro. Le réservoir de chaque thermomètre était séparé du fond par une couche de glace de quatre pouces d'épaisseur; le zéro que fournit la glace de Gentilly est absolument le même que le zéro qu'on obtient avec la glace formée par de l'eau distillée, comme je m'en suis assuré.

Il n'était pas à craindre que la température de la glace ne fût pas celle de la glace fondante. Cette matière dans la glacière était probablement à zéro; d'ailleurs, on la concassait en petits fragmens; le vase était dans un laboratoire où la température était supérieure à zéro. Quand la température de l'atmosphère était de plusieurs degrés au dessous de zéro, et que la glace était sèche, on la laissait dans le laboratoire, jusqu'à ce qu'elle fût devenue humide, ou on la remuait avec de l'eau à la température du laboratoire. Enfin on trouvait constante la position du zéro pendant une heure, à dater de 40 minutes environ. Les réservoirs étaient étroits et cylindriques, le verre en était mince.

Il est donc bien constaté, par les observations précédentes, que le zéro est un point sans cesse oscillant. Il faut donc préalablement s'assurer de sa position, quand on a déterminer des températures fixes; mais cette oscillation n'exerce aucune influence notable dans les expériences où l'on ne veut estimer que des différences de température, puisque la valeur de chaque degré thermométrique ne dépend que de la masse du mercure qui reste absolument la même, et du coefficient de la dilatation du verre, qui ne peut avoir varié d'une quantité appréciable. Dans ces circonstances, on peut donc se dispenser de prendre le zéro.

Tous les thermomètres dont il vient d'être question étaient en verre blanc ordinaire. Je les avais construits pour un certain genre d'expériences, et non pour l'appréciation des déplacemens du zéro, sujet dont je ne me suis occupé qu'accidentellement. Néanmoins, les nombres qu'ils ont fournis, suffisent pour établir le fait de l'oscillation continuelle du zéro thermométrique : c'est là le point important dans la question. Si l'on examine les différens thermomètres construits par le même souffleur, on verra qu'ils ne marchent pas de la même manière. En effet, les personnes qui ont travaillé ou vu travailler le verre, savent que deux thermomètres, faits par la même personne, avec la même lampe, peuvent être très différens, c'est-à-dire, que l'un des instrumens pourra avoir été fait sans que le verre du réservoir, à l'exception des points de soudure, ait été à peine chauffé, tandis que l'autre aura été fondu dans toute son étendue.

Il y a la même différence dans l'opération par laquelle on remplit l'instrument de mercure; il arrive quelquefois qu'on doit chauffer à différentes reprises, pendant une journée entière, un thermomètre, sans même expulser tout l'air adhérent aux parois du réservoir. Dans d'autres circonstances, il suffit d'une heure ou deux.

Pour estimer l'influence de l'épaisseur, du soufflage, etc., j'ai construit vingt thermomètres dont les uns sont épais, les autres minces; les uns fondus dans toute l'étendue du réservoir, les autres fondus seulement aux points de soudure; les uns privés d'air, les autres pleins de ce fluide; les uns sphériques, les autres cylindriques : il y en a qui sont soudés depuis dix ans et qui n'ont conséquemment subi que la chaleur de l'ébulli-

tion du mercure. Tous ces instrumens ne sont remplis que depuis peu de temps et déjà les zéros ont monté d'une manière très notable ; mais il faut avoir des résultats d'une année au moins pour en tirer quelque conséquence un peu rationnelle relativement à l'épaisseur, au soufflage, etc.

La science offre déjà des faits qui paraissent d'abord étrangers au sujet qui nous occupe, mais qui y sont néanmoins intimement liés. Pictet (*Biblioth. univers.*, 1816, tom. 1er, pag. 181) trouve qu'une barre de fer de 11 lignes de diamètre et de 101 1/3 pouces de longueur. pressée par 260 liv., ne revient pas exactement à sa longueur primitive, quand le poids est enlevé ; qu'il en est de même quand elle a été chauffée ou refroidie ; elle reste trop longue ou trop courte, après qu'elle est revenue à la température primitive.

Le fait de la rupture d'une barre, sous une charge plus faible que celle à laquelle elle a résisté d'abord, est encore du même genre. On peut encore y rapporter plusieurs observations de M. Savart sur la torsion ; et cet autre fait d'un mémoire du même physicien, savoir : qu'une lame de soufre donne des sons de plus en plus aigus, pendant un certain temps. Tous ces faits ne concouren-tils pas à établir que toutes les fois que les molécules d'un corps solide éprouvent un déplacement par une cause mécanique, comme la pression, l'attraction, ou la torsion ; par une cause physique, comme une élévation ou un abaissement de température, elles ne reprennent pas exactement leurs positions primitive, lorsqu'elles sont soustraites à ces causes ; c'est-à-dire, que si le volume a été diminué ou augmenté d'une manière plus ou moins

considérable par une force quelconque, il reste plus ou moins long-temps diminué ou augmenté après que cette force a cessé d'agir.

Nota. Il n'aurait peut-être pas été sans intérêt d'examiner un thermomètre formé par un réservoir en fer. Je ne suis pas encore parvenu à le disposer convenablement.

Sur l'Huile des Schistes bitumineux, l'Eupion, l'Acide Ampélique et l'Ampéline;

PAR M. AUG. LAURENT,
Ancien élève des mines.

Dans un Mémoire publié dans ces Annales, j'ai déjà donné un aperçu sur l'huile des schistes bitumineux; ayant soumis cette huile à un nouvel examen, j'en ai retiré différens produits qui font le sujet de cette notice.

J'ai distillé, dans une cornue munie d'un thermomètre, quatre à cinq litres d'huile; l'ébullition a commencé vers 100°, et la température s'est élevée d'une manière assez régulière jusqu'à 300°. Comme mon thermomètre n'était pas gradué plus haut, je n'ai pu voir le point d'ébullition de la dernière portion. J'ai fractionné de 20 en 20° les produits, et j'ai cherché inutilement, en les distillant à plusieurs reprises, à obtenir une huile dont le point d'ébullition fût à peu près constant; j'avais une douzaine d'huiles, dont ce point variait de cinq à six degrés, depuis le commencement jusqu'à la fin : cela indique déjà que l'huile de schiste renferme beaucoup de

corps différens ; je n'en ai examiné que quelques uns que je distinguerai par leur point d'ébullition.

Huile de 80 *à* 85°.

Cette huile est la plus volatile ; pour la purifier, je l'ai agitée à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, puis je l'ai rectifiée sur de la potasse caustique fondue ; elle possède les propriétés suivantes : elle est incolore, très fluide, elle a une odeur particulière empyreumatique qui se rapproche un peu de celle du naphte. Elle produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît en peu d'instans. Soumise à vingt degrés au dessous de zéro elle ne se solidifie pas ; sa densité = 0,714 ; elle s'enflamme à distance, à l'approche d'un corps en combustion, et elle brûle avec une belle flamme un peu fuligineuse ; elle est volatile sans décomposition.

Le chlore, au soleil, en dégage de l'acide hydrochlorique et il l'épaissit. Les acides sulfurique et hydrochlorique et la potasse sont sans action sur elle : l'acide nitrique froid ne l'altère pas ; par l'ébullition, il l'attaque en partie mais difficilement. L'alcool à 33° ne la dissout pas très bien ; l'éther s'y mêle en toutes proportions. L'iode s'y dissout et la colore en rose ou en violet. Le caoutchouc s'y gonfle beaucoup, devient gluant, mais il ne se dissout pas ; la colophane y est très soluble à chaud, et par l'évaporation à l'air on obtient un vernis.

Si on compare ces propriétés avec celles de l'huile de naphte, on verra qu'elles sont presque entièrement semblables. J'ai désiré donner plus de poids à ce rapprochement, en faisant l'analyse de ce corps qui m'a donné les résultats suivans :

	I.	II.	Huile de naphte (Dumas), I.	II.	Hydrogène bi-carboné,
Carbone . . .	86,0	85,7	86,4	87,8	86,0
Hydrogène .	14,3	14,1	12,7	12,3	14,0
	100,3	99,8	99,1	100,0	100,0

J'aurais été assez disposé à regarder cette huile comme du naphte, et les schistes bitumineux comme la source de ce dernier; mais sa composition s'en éloigne assez et me porte à la considérer comme un nouvel hydrogène bicarboné.

Huile de 115 *à* 125°.

Cette huile a beaucoup d'analogie avec la précédente. Je l'ai distillée plusieurs fois avec de l'acide nitrique concentré. Dans le récipient, j'ai obtenu une huile incolore dont le point d'ébullition variait seulement de 120 à 121°, et dans la cornue il est resté une huile jaunâtre plus pesante que l'eau.

Huile de 120 *à* 121°.

Cette huile provient de l'action de l'acide nitrique sur la précédente; après avoir été purifiée comme la première avec l'acide sulfurique et la potasse, elle possède les propriétés suivantes : elle est incolore, très fluide et très peu odorante; sa densité est de 0,753 à 12°.

Les acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique sont sans action sur elle. Au soleil, le chlore la décompose, il se dégage de l'acide hydrochlorique; sur deux expé-

riences, il s'est formé une fois quelques petits cristaux qui renfermaient du chlore.

Elle est peu soluble dans l'alcool à 33°, mais très soluble dans l'éther; à l'analyse, elle m'a donné

Carbone.........	86,2
Hydrogène.......	13,6
	99,8

La constance de son point d'ébullition tend à faire regarder cette huile comme un nouvel hydrogène bicarboné.

Huile de 169°.

J'ai cherché si autour de 169°, je n'obtiendrais pas de l'eupion, et j'ai mis à part une huile dont le point d'ébullition variait de 167 à 170°; je l'ai purifiée comme les précédentes par l'acide sulfurique et la potasse, puis je l'ai distillée sur du potassium; je l'ai examinée comparativement avec de l'eupion que M. Boyveau avait eu la bonté de me donner; je n'ai trouvé aucune différence entre ces deux corps; même solubilité dans l'alcool et l'éther; même indifférence pour tous les réactifs, tels que le chlore, les acides sulfurique et nitrique; même coloration par l'iode, même densité, etc.

J'ai fait l'analyse de ces deux produits, celle de l'eupion n'avait pas encore été faite, et j'ai obtenu les résultats suivans :

	Eupion.	Huile à 169°.
Carbone......	85,30	85,60
Hydrogène....	15,10	14,50
	100,40	100,10

L'eupion existe donc dans l'huile des schistes bitumineux et sa composition fait voir qu'il est probablement isomère avec l'hydrogène bicarboné.

J'ai fait un mélange des différentes huiles dont le point d'ébullition était compris entre 85° et 350° (la paraffine bout environ à cette dernière température), je l'ai agité avec l'acide sulfurique, distillé sur de la potasse, et j'en ai fait l'analyse qui m'a donné

Carbone........	86,50
Hydrogène......	13,50
	100,00

En comparant toutes ees analyses et celle de la paraffine, on voit que les différens corps renfermés dans l'huile de schiste ont, à quelques millièmes près, la composition de l'hydrogène bicarboné.

Acide ampélique.

Cet acide ne s'obtient qu'en très petite quantité, en faisant bouillir, dans une cornue, avec de l'acide nitrique concentré, les huiles dont le point d'ébullition est compris entre 80° et 150°; on concentre la dissolution acide, et par le refroidissement, il se dépose des flocons blancs; on lave ceux-ci avec de l'eau froide, on les dessèche et on les distille.

Cet acide ainsi préparé possède les propriétés suivantes; il est incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en dissout pas beaucoup; l'alcool et l'éther le dissolvent très bien; il rougit faiblement le tournesol; il entre en fusion au delà de 260°, et si on con-

lition, et la transforme en une matière visqueuse insoluble ; la dissolution nitrique renferme de l'acide oxalique.

Soumise à la dissolution, l'ampéline se décompose ; on obtient dans le récipient de l'eau et une huile limpide et légère ; dans la cornue il reste une assez grande quantité de charbon.

L'ampéline s'éloigne de tous les corps connus ; celui dont elle se rapproche le plus par son origine et ses propriétés est la créosote.

Je terminerai en appelant encore une fois l'attention sur l'huile des schistes bitumineux. Il me semble qu'on pourrait l'exploiter avec beaucoup d'avantage, puisque certains schistes en donnent jusqu'à 15 ou 20 pour 100. Cette huile pourait être employée à préparer le gaz de l'éclairage, car elle ne renferme pas d'oxigène et sa composition est semblable à celle de l'hydrogène bicarboné ; elle renferme une assez grande quantité de paraffine qu'on pourrait extraire sans frais.

Action du Chlore sur les Hydrochlorates d'Ethérène et de Méthylène ;

PAR M. AUG. LAURENT,

Ancien élève des mines.

J'ai annoncé dans un précédent Mémoire que j'attendais l'été afin de voir si, en exposant au soleil un mélange d'éther hydrochlorique et de chlore, je n'obtiendrais pas du chloride carbonique. Je viens de faire cette expérience

et comme elle a complétement répondu à mon attente, je crois devoir indiquer comment j'ai été conduit à prévoir ce résultat.

Deux théories se présentent pour expliquer la formation des éthers; l'une et l'autre se combattent avec des armes égales ; si l'action que le chlore exerce sur l'éther hydrochlorique ne tranche pas la difficulté, elle vient au moins donner une preuve de plus en faveur de l'hypothèse qui consiste à regarder les éthers comme des composés formés par la réunion d'un acide avec l'hydrogène bicarboné C^8 H^8. Les principales objections que l'on puisse faire à l'autre théorie sont, d'admettre un radical inconnu C^8 H^{10} et de détourner de la série des éthers l'hydrogène bicarboné et la liqueur des Hollandais. M. Dumas a fait voir, dans le temps, qu'il existait divers rapports entre l'essence de térébenthine, le camphre artificiel et le camphre naturel. Ces rapprochemens deviendraient une certitude, si l'on pouvait faire avec l'essence de térébenthine, du camphre ou de l'acide camphorique; eh bien, ce que l'on n'a pas encore pu faire avec l'essence de térébenthine, je l'ai essayé (du moins une réaction analogue) avec l'hydrogène bicarboné.

Représentant l'éther hydrochlorique par la formule (C^8 H^8 + H^2 Cl^2), il devait nécessairement se former par l'action du chlore sur lui un composé rentrant dans la formule générale C^8 $(H, Cl)^8$ + H^2 Cl^2. Le premier terme devait être C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2, le second C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2, le troisième C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2. Or, j'ai fait voir que tous ces composés se transformaient en chloride carbonique par l'action du chlore au soleil; donc l'éther hydrochlorique devait donner naissance au même corps.

Je me suis même assuré qu'avant de former du chloride carbonique, cet éther donnait à l'ombre naissance à des liqueurs huileuses bien moins volatiles que lui ; et je n'en doute pas, la première de ces huiles doit être la liqueur des Hollandais : car ayant arrêté l'action du chlore, lorsque je présumai que l'éther hydrochlorique était détruit, je fis l'analyse de l'huile qui s'était formée et elle m'a donné la formule suivante à deux centièmes près $C^8 (H^5 Cl^3) + H^2 Cl^2$. Cette huile était un mélange. On peut faire diverses hypothèses et la regarder comme mélange de 1 at. de liqueur des Hollandais avec 1 at. d'hydrochlorate de chlorétherèse $(C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2) + (C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2) = 2 (C^8 H^5 Cl^3 + H^2 Cl^2)$, ou bien comme un mélange de 3 atomes de liqueur des Hollandais avec 1 atome d'hydrochlorate de chlorétherise $3 (C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2) + (C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2 = 4 (C^8 H^5 Cl^3) + H^2 Cl^2)$. Cela ne pouvait pas être autrement ; car quelle que soit l'époque à laquelle on arrêtera le courant de chlore, pourvu qu'il n'y ait pas encore de chloride carbonique formé, on devra toujours trouver à l'analyse un mélange dont la formule sera $C^8 (H, Cl)^8 + H^2 Cl^2$.

L'hydrogène bicarboné et l'éther hydrochlorique donnant naissance aux mêmes composés, appartiennent donc à la même série.

Pour faire le chloride carbonique, j'avais mis dans un flacon, renfermant deux litres de chlore sec, quelques grammes d'éther hydrochlorique ; en portant le mélange au soleil, je vis apparaître aussitôt une flamme rouge sombre et le flacon se brisa en mille morceaux dans mes mains. Les fragmens étaient recouverts d'un dépôt de

charbon. Comme le soleil n'était pas bien ardent, l'explosion n'eut pas lieu de suite, j'eus le temps de voir la flamme commencer à la partie supérieure du flacon et descendre jusqu'au milieu.

Je recommençai l'expérience, mais en laissant réagir le chlore à l'ombre pendant 24 heures; je remplaçai l'acide hydrochlorique formé par du chlore sec et j'exposai le flacon au soleil; j'obtins ainsi du chloride carbonique. En le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant, il s'en sépara par le refroidissement sous la forme de feuilles de fougères dont les nervures latérales étaient perpendiculaires à la nervure médiane, et chaque nervure servait de diagonale aux lames carrées qui y étaient déposées.

J'ai voulu savoir si l'équivalent de la liqueur des Hollandais, en se changeant en chloride carbonique, avait subi une division et si l'équivalent de ce dernier n'était pas ($C^4\,Cl^4 + Cl^2$). Pour cela, j'ai soumis à l'action du chlore l'hydrochlorate de méthylène gazeux; il s'est condensé quelques gouttelettes huileuses que j'ai mises dans un flacon plein de chlore; j'ai exposé celui-ci au soleil; il s'est dégagé un peu d'acide hydrochlorique, mais il ne s'est pas formé de chloride carbonique. Je crois pouvoir en conclure que la formule du chloride carbonique est $C^8\,Cl^8 + Cl^4$, et cela explique très bien pourquoi ce corps présente la singulière anomalie de ne pas se décomposer par l'eau en acide oxalique et en acide hydrochlorique; car si $C^8\,Cl^{12}$ est réellement sa formule, en décomposant l'eau, il ne pourrait donner naissance qu'au composé $C^8\,O^6$ isomérique avec l'acide oxalique, lequel composé ne peut probablement pas exister.

Dans mes tables, jai rangé le chloroforme dans la sé-

rie du méthylène, et puisque l'hydrochlorate ne donne pas de chloride carbonique, le chloroforme n'en doit pas donner non plus; je m'en suis en effet assuré, en exposant au soleil ce dernier corps sous l'influence du chlore. Comme il se dégage de l'acide hydrochlorique, il doit nécessairement se former un nouveau composé, probablement un chlorure de carbone, que je me propose d'examiner plus tard.

Qu'il me soit permis encore de faire voir les nouveaux faits qui viennent appuyer ma théorie sur les combinaisons organiques.

Les anciennes analyses de l'indigo et de ses dérivés étaient représentées par les formules suivantes :

Indigo blanc..... $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2}$.

Indigo bleu...... $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2} + O$ basique.

Acide indigotique. $C^{45}\ H^{15}\ Az^{3}\ O^{2} + O^{15}$.

Toutes ces formules étaient en opposition directe avec ma théorie, et j'en avais conclu, avant la publication du dernier travail de M. Dumas, que toutes étaient fausses, 1° parce que $C^{45} : H^{15}\ A^{3}\ O^{2} :: 45 : 22$, rapport qui n'est pas simple; 2° parce que l'indigo bleu renfermant de l'oxigène au delà du radical devait être acide; et que quelle que soit d'ailleurs la formule de celui-ci, l'indigo blanc ne pouvait être représenté par de l'indigo moins de l'oxigène, parce qu'un corps neutre ne pouvait, en perdant de l'oxigène, donner naissance à un corps jouant plutôt le rôle d'un acide : donc, l'indigo blanc était un hydrure; 3° enfin, l'acide indigotique ne pouvait être $R\ O^{15}$, parce que ce rapport était trop compliqué.

Les nouvelles analyses de M. Dumas confirment tous ces points de vue; on trouve en effet pour

L'indigo bleu....... $C^{32} H^{10} Az^2 O^2$.
L'indigo blanc...... $C^{32} H^{10} Az^2 O^2 + H^2$.
Acide indigotique .. $C^{28} H^8 Az^2 O^9$.

Dans le radical $C^{32} : H^{10} Az^2 O^2 :: 2 : 1$.

Si on voulait admettre que le hasard seul a produit ces nombres simples, il faudrait bien des milliers de chances avant de tomber sur des rapports aussi simples que ceux qui existent dans tous les radicaux bien connus, tels que le benzoïle, le cimamyle, la glycerine, le cetène, etc.

L'acide indigotique n'appartient plus à cette série parce que l'indigo a formé en même temps de l'acide carbonique. Mais voyons si tel qu'il est on peut en conclure quelque chose pour ou contre ma théorie. Faisant la somme de $H^8 A^2 O^9$, on trouve le rapport de 28 à 28; ce rapport simple, s'il existe, détruit ma théorie, car l'acide indigotique devrait être neutre, puisqu'il ne renfermerait pas d'oxigène au delà du radical. Il est vrai que je puis, en mettant plus ou moins d'oxigène en excès, trouver dans le reste un radical hypothétique en rapport simple; mais l'acide indigotique présente ceci de particulier, que je ne puis trouver un radical en rapport simple, sans faire un acide en rapport compliqué : on peut, en effet, écrire l'acide indigotique de plusieurs manières différentes :

$C^{28} H^8 O^8 + O :: 28 : 26$ et $:: R : 1$
$C^{28} H^8 O^7 + O^2 :: 28 : 24 \quad :: R : 2$
$C^{28} H^8 O^6 + O^3 :: 28 : 22 \quad :: R : 3$
$C^{28} H^8 O^5 + O^4 :: 28 : 20 \quad :: R : 4$
$C^{28} H^8 O^4 + O^5 :: 28 : 18 \quad :: R : 5$
$C^{28} H^8 O^3 + O^6 :: 28 : 16 \quad :: R : 6$
$C^{28} H^8 O^2 + O^7 :: 28 : 14 \quad :: R : 7$

Le dernier rapport seul pour le radical est simple, mais il ne l'est plus entre le radical et l'oxigène en excès ; et jusqu'ici je n'ai admis dans les acides que 1, 2 ou 3 atomes d'oxigène, au plus, en excès.

Eh bien, je ne recule pas devant ces conséquences, je repousse toutes les subtilités, l'acide indigotique doit renfermer un équivalent de plus ; sa formule doit être

$$(C^{28}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{8} + \cdot O).$$

J'ai annoncé que l'on trouverait un jour un radical fondamental ayant pour formule $C^{28}\ H^{14}$ et devant donner par les transformations de l'acide benzoïque. M. Pelletier vient récemment de découvrir un nouvel hydrogène carboné dont la formule est $C^{28}\ H^{16}$; ce corps se transforme en acide benzoïque par l'action de l'acide nitrique ; si cela est, ma théorie se trouve complétement renversée, ou bien cet hydrogène carboné doit avoir pour formule $C^{28}\ H^{14}$.

On ne m'accusera pas de mettre en doute l'exactitude des chimistes les plus distingués ; mes opinions ne peuvent rien sur des faits et n'ont d'influence sur personne. Il vaudrait mieux sans doute répéter les analyses ; lorsque je l'ai pu, je l'ai fait ; mais tout mon temps se passant à donner des leçons, je puis à peine trouver quelques instans pour travailler : et je n'ai pas le moyen de préparer des corps aussi chers que l'acide indigotique.

Mon ami, M. Laugier, ayant bien voulu mettre à ma disposition de l'essence d'amandes amères, pour continuer mes travaux, j'ai trouvé quatre nouveaux amides qui se rattachent au benzoïle et j'ai fait, avec l'acide sulfurique, trois nouveaux composés, dont l'un acide et les

deux autres neutres et isomères ; l'un de ces derniers me paraît être le benzoate d'hydrure de benzoïle, récemment découvert par M. Liebig, en faisant passer du chlore humide sur l'essence d'amandes amères. Je ne puis m'assurer de l'identité de ces deux corps, car je ne sais si M. Liebig a décrit les propriétés du benzoate d'hydrure ; je n'en connais que l'analyse publiée dans ces Annales.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	762,53	− 0,8		762,45	+ 1,9		762,40	+ 2,6		763,79	+ 0,8		+ 2,8	− 2,7	Beau.	N. N. E. fort.
2	763,88	+ 0,2		762,96	+ 1,7		761,50	+ 1,9		759,33	+ 0,9		+ 2,0	− 0,7	Couvert.	N.
3	761,28	+ 0,4		760,70	+ 1,5		760,66	+ 1,9		760,28	+ 1,0		+ 2,3	− 0,2	Nuageux.	N. N. E.
4	753,01	+ 4,2		752,34	+ 4,6		752,41	+ 4,6		755,98	+ 2,0		+ 5,2	− 0,6	Eclaircies.	N. très fort.
5	759,72	+ 1,0		759,10	+ 3,7		758,14	+ 4,4		756,71	+ 2,4		+ 4,9	− 1,8	Serein.	N.
6	755,53	+ 2,3		755,71	+ 4,4		755,57	+ 5,5		757,02	+ 3,2		+ 5,8	0,0	Couvert.	O.
7	758,20	+ 2,4		758,60	+ 4,6		758,89	+ 4,5		760,91	+ 3,4		+ 5,0	+ 1,1	Eclaircies.	N. N. E.
8	763,58	+ 2,9		763,72	+ 5,8		763,52	+ 6,5		763,96	+ 4,6		+ 6,6	− 0,4	Couvert.	N.
9	763,64	+ 5,5		763,11	+ 8,5		761,56	+ 8,5		760,52	+ 3,0		+ 9,4	+ 2,8	Nuageux.	S. S. O.
10	754,37	+ 3,0		751,27	+ 11,0		748,00	+ 13,6		746,17	+ 8,5		+ 13,9	− 1,3	Vaporeux.	S. S. O.
11	744,71	+ 5,8		744,19	+ 6,4		742,71	+ 6,5		742,31	+ 5,6		+ 7,0	+ 2,3	Pluie.	S. O.
12	744,70	+ 3,2		745,07	+ 7,4		744,48	+ 8,3		746,18	+ 3,0		+ 8,8	+ 1,2	Nuageux.	O. S. O.
13	751,07	+ 2,8		752,00	+ 8,0		753,18	+ 9,0		757,37	+ 4,2		+ 9,7	0,0	Beau.	E. N. E.
14	759,62	+ 4,6		758,99	+ 5,0		758,30	+ 5,2		757,63	+ 4,5		+ 5,2	+ 3,3	Couvert.	N. N. E.
15	756,26	+ 3,6		755,45	+ 5,2		754,55	+ 5,2		755,75	+ 4,4		+ 5,5	+ 1,9	Couvert.	N N. E.
16	758,84	+ 5,5		759,25	+ 7,4		759,27	+ 8,6		760,97	+ 4,4		+ 9,0	+ 3,2	Couvert.	O.
17	762,79	+ 4,2		762,66	+ 5,4		761,71	+ 6,5		761,79	+ 3,7		+ 7,2	0,0	Couvert.	N. N. E.
18	759,50	+ 3,7		759,27	+ 5,8		757,67	+ 6,3		756,86	+ 4,4		+ 6,8	+ 1,1	Très-nuageux.	N. E.
19	754,69	+ 2,5		754,15	+ 2,5		753,57	+ 3,5		753,08	+ 3,0		+ 3,8	+ 2,1	Couvert.	N. N. E.
20	751,95	+ 2,5		751,35	+ 3,8		754,11	+ 4,0		752,88	− 1,5		+ 4,0	− 0,6	Grésil.	N. E.
21	752,07	− 3,1		751,23	− 1,2		750,57	− 1,0		751,34	− 3,1		− 0,2	− 5,5	Couvert.	N. N. E.
22	752,28	− 3,3		752,29	− 1,7		752,06	− 0,5		753,99	− 3,2		− 0,3	− 7,0	Nuageux.	N. E.
23	752,03	− 1,3		750,58	+ 1,5		749,30	+ 0,6		748,60	− 1,5		+ 1,7	− 6,0	Couvert.	S. S E.
24	747,93	− 2,3		748,48	+ 0,6		748,64	+ 2,2		751,28	− 1,0		+ 2,3	− 5,2	Vaporeux.	N. E.
25	752,42	+ 0,6		752,52	+ 1,9		752,54	+ 2,4		753,67	+ 0,6		+ 3,0	− 3,0	Couvert.	N. O.
26	753,96	+ 4,0		753,26	+ 8,8		753,07	+ 6,1		753,72	+ 2,2		+ 9,2	− 0,6	Couvert.	O.
27	758,17	+ 2,2		758,95	+ 4,3		759,22	+ 5,3		761,60	− 0,4		+ 5,5	− 0,4	Beau.	N, N. O.
28	761,78	+ 4,5		760,92	+ 6,9		759,41	+ 7,7		758,40	+ 0,5		+ 8,3	− 5,0	Serein.	O. S. O.
29	755,22	+ 4,6		753,78	+ 9,0		751,84	+ 10,8		751,32	+ 5,6		+ 11,3	− 2,9	Très vaporeux.	S.
30	750,56	+ 8,4		749,82	+ 12,0		749,42	+ 11,8		748,94	− 6,5		+ 12,0	+ 3,0	Couvert.	S. E.
31	751,37	+ 3,1		752,00	+ 5,3		752,50	+ 5,7		753,96	+ 3,4		+ 5,8	+ 2,0	Couvert.	N. E.
1	759,57	+ 2,1		759,00	+ 4,8		758,26	+ 5,4		758,47	+ 3,0		+ 5,8	− 0,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	754,42	+ 3,8		754,24	+ 5,7		753,95	+ 6,3		754,45	+ 3,6		+ 6,7	+ 1,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,814
3	753,44	+ 1,6		753,08	+ 4,3		752,59	+ 4,6		753,35	− 0,3		+ 5,3	− 2,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 1,506
	755,81	+ 2,5		755,44	+ 4,9		754,93	+ 5,4		755,43	+ 2,0		+ 5,9	+ 0,6	Moyenne du mois + 2,6.	

Mémoire sur les Températures de la partie solide du Globe, de l'Atmosphère, et du lieu de l'Espace où la Terre se trouve actuellement;

PAR M. POISSON (1).

Lu à l'Académie des Sciences le 30 janvier 1837.

Je me propose de donner, dans ce Mémoire, un résumé des principaux résultats qui se trouvent dans mon ouvrage intitulé *Théorie mathématique de la chaleur*, d'y ajouter quelques nouvelles remarques, et de rappeler les principes sur lesquels ces résultats sont fondés.

Près de la surface du globe, la température, en chacun de ses points, varie aux différentes heures du jour et aux différens jours de l'année. En considérant ces variations, Fourier a supposé donner la température de la surface même, et s'est borné à en déduire la température à une profondeur aussi donnée : ce qui laissait inconnus les rapports qui doivent exister entre les températures

(1) Nous manquerions à notre premier devoir comme rédacteur d'un journal scientifique, si nous n'insérions pas dans ces Annales un mémoire de physique générale sorti de la plume de M. Poisson ; je crois en même temps que je ne serais pas moins infidèle au mandat que je me suis donné si je ne rendais pas publiques les objections, à mon avis insurmontables, qu'on peut opposer aux vues de l'illustre géomètre. Ces objections, on les trouvera dans un prochain cahier. Ce sera ensuite aux physiciens à prononcer. (Note de M. Arago.)

extérieure et intérieure. Pour déterminer ces rapports, Laplace a pris, pour la température extérieure, celle que marque un thermomètre exposé à l'air libre et à l'ombre et qui dépend, d'une manière inconnue, de la chaleur de l'air en contact avec l'instrument, de la chaleur rayonnante du sol, de celle de l'atmosphère et même de celle des étoiles. J'ai envisagé le problème sous un autre point de vue, plus conforme à la question physique; et je me suis proposé de déterminer la température de la terre, à une profondeur et sur une verticale données, d'après la quantité de chaleur solaire qui traverse la surface à chaque instant. En un lieu donné sur cette surface, cette quantité de chaleur varie pendant le jour et l'année, avec l'élévation du soleil sur l'horizon et avec la déclinaison; je l'ai considérée comme un fonction discontinue du temps, nulle pour tous les instans où le soleil est sous l'horizon, et exprimée, à toutes les autres époques, au moyen de l'angle horaire et de la longitude du soleil; par les formules connues, j'ai transformé cette fonction discontinue en une série de sinus et de cosinus des multiples de ces deux angles; et au moyen des formules de mes précédens Mémoires, j'ai ensuite déterminé, pour chaque terme de cette série, la température à une profondeur quelconque : ce qui est la solution complète du problème.

Il en résulte, pour cette température, des séries d'inégalités diurnes, dont les périodes sont d'un jour entier ou d'un sous-multiple du jour, et d'inégalités annuelles dont les temps périodiques comprennent une année ou un sous-multiple de l'année. Sur chaque verticale, le *maximum* de chacune de ces inégalités se propage uni-

formément dans le sens de la profondeur, avec une vitesse qui ne dépend que de la nature du terrain; de sorte que l'intervalle compris entre les époques de ce *maximum*, pour deux points séparés par une distance donnée, est le même et proportionnel à cette distance, en tous les lieux du globe où le terrain est de la même nature. A la surface, l'intervalle qui sépare le *maximum* de l'une de ces inégalités, de celui de l'inégalité correspondante de la chaleur solaire, ne varie pas non plus avec les positions géographiques; mais il dépend à la fois de la nature du terrain et de l'état de la superficie. Il en est de même à l'égard du rapport entre ces deux *maxima*, dont le premier est toujours moindre que le second; mais le long de chaque verticale, le *maximum* de chaque inégalité de température décroît en progression géométrique, quand les profondeurs croissent par des différences égales, et le rapport de cette progression ne dépend que de la nature du terrain. Si l'on considère, sur une même verticale, des inégalités de température dont les périodes sont différentes, leurs expressions montrent que celles qui ont les plus courtes périodes se propagent avec le plus de rapidité et décroissent aussi le plus rapidement. En général, les inégalités diurnes sont insensibles à un mètre de profondeur; les inégalités annuelles disparaissent à la distance d'une vingtaine de mètres de la surface; et vers le tiers de cette distance, celles-ci se réduisent à l'inégalité dont la période comprend l'année entière. A une profondeur de six ou de huit mètres, la température n'offre donc, pendant l'année, qu'un seul *maximum* et un seul *minimum*, qui arrivent à six mois l'un de l'autre et après les époques

de la plus grande et de la moindre chaleur solaire (1). Au delà d'une profondeur d'environ 20 mètres, la température ne varie plus avec le temps, ou du moins elle ne peut plus éprouver que des variations séculaires qui n'ont pas encore été observées.

Sur chaque verticale, les inégalités de température, diurnes et annuelles, sont accompagnées d'un flux de chaleur ascendant ou descendant, dont la grandeur et le sens varient avec le temps et la profondeur. Les amplitudes de ces inégalités et ce flux de chaleur ne sont pas les mêmes à toutes les latitudes ; à l'équateur, par exemple, la partie principale des inégalités annuelles disparaît ; et, conséquemment, la température y doit être à peu près constante, à une profondeur beaucoup moindre qu'en tout autre lieu. Dans la couche extérieure du globe, le flux de chaleur est nul ou insensible parallèlement à la surface.

J'ai désigné, dans les formules de mon ouvrage, par a et b les deux quantités qui doivent être déduites de l'observation, pour chaque lieu de la terre en particulier, et d'où dépendent les époques des *maxima* de toutes les inégalités de température à diverses profondeurs, ainsi que les rapports entre ces *maxima*. En désignant aussi par c la chaleur spécifique de la matière du terrain, rapportée à l'unité de volume, par k la mesure de la conductibilité calorifique de la même matière, par p une quantité relative à l'état de la surface et croissante avec son pouvoir rayonnant, on a

(1) Note A à la fin du mémoire.

$$a^2 = \frac{k}{c}, \quad b = \frac{p}{k}.$$

D'après des expériences faites dans le jardin de l'Observatoire de Paris, et dont les résultats m'ont été communiqués par M. Arago, j'ai trouvé

$$a = 5,11655, \quad b = 1,05719;$$

nombres qui supposent que l'on prenne le mètre pour unité de longueur et l'année pour unité de temps. La quantité b ne serait plus la même à une autre époque, si l'état de la superficie venait à changer par une cause quelconque, et que la surface devînt plus ou moins rayonnante. Si l'une des trois quantités c, k, p était connue, ces valeurs de a et b détermineraient les deux autres; mais aucune observation relative à la loi des températures au dessous de la surface du globe, ne peut faire connaître à la fois ces trois élémens c, k, p. En partant des suppositions les plus vraisemblables sur la composition du sol à l'Observatoire, M. Élie de Beaumont pense que la chaleur spécifique du terrain, rapportée au volume, et celle de l'eau étant prise pour unité, a pour valeur

$$c = 0,5614,$$

c'est-à-dire que la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un mètre cube de ce terrain, élèverait d'à peu près $\frac{56}{100}$ de degré, celle d'un pareil volume d'eau, et fondrait, par conséquent, $\frac{56}{7500}$ d'un mètre cube, ou environ 7 kilogrammes et demi de glace à zéro.

Quand les valeurs de a et b, relatives à un lieu déter-

miné, ont été déduites de l'observation, et que la chaleur spécifique c est aussi connue, la quantité de chaleur solaire qui parvient en ce lieu à travers l'atmosphère, et qui pénètre dans l'intérieur de la terre, peut se conclure de la manière suivante, de la variation totale de température pendant l'année, c'est-à-dire de l'excès du *maximum* annuel sur le *minimum*, à une profondeur où les inégalités diurnes ont disparu. Soit h une certaine température exprimée par une formule de la page 497 de mon ouvrage, qui contient diverses quantités données, et particulièrement cet excès de température observé à une profondeur connue. Désignons par θ l'angle compris entre la droite qui va du soleil au lieu de l'observation, et la verticale en ce point de la terre. En un temps t, assez court pour que θ ne varie pas sensiblement, soit γ la quantité de chaleur solaire, qui tombe en ce même point sur l'unité de surface, égale au mètre carré. Soit aussi $\iota\gamma$ la portion de cette quantité de chaleur qui n'est pas réfléchie et pénètre dans l'intérieur de la terre, de sorte que la fraction ι représente le pouvoir absorbant de la surface relatif à la chaleur solaire. La quantité p étant la même que plus haut, on aura

$$\iota\gamma = \pi p h t \,.\, \cos\theta,$$

en vertu d'une formule de la page 480, dans laquelle h représente le produit de la quantité désignée par la même lettre à la page 497 et du rapport π de la circonférence au diamètre. A cause de

$$p = a^2 bc,$$

il en résultera donc

$$\varepsilon\gamma = a^2bcht \,.\, \cos\theta,$$

pour la quantité de chaleur demandée.

Si l'on désigne par ω un élément infiniment petit de la surface de la terre le produit $\gamma\omega$ exprimera la quantité de chaleur solaire qui tombe sur ω pendant le temps t. Elle sera proportionnelle à la projection $\omega \cos \theta$ de cet élément sur un plan perpendiculaire à la droite, menée de ce point du globe au soleil ; par conséquent, si l'on reçoit la chaleur du soleil sur divers plans inclinés, les quantités de chaleur incidente seront entre elles comme les projections de ces surfaces planes, sur le plan perpendiculaire à la direction des rayons solaires ; donc aussi la chaleur incidente, pendant le temps t, sur une sphère, comme la boule d'un thermomètre, entièrement plongée dans ces rayons, se déduira de la valeur de $\gamma\omega$, en y remplaçant la projection $\omega \cos \theta$ d'un élément quelconque, par celle de la surface entière d'un hémisphère, ou par la surface d'un grand cercle. En représentant cette surface par s, et par I la quantité de chaleur incidente, nous aurons donc

$$\mathrm{I} = \frac{\pi}{\varepsilon}\, a^2bchts.$$

L'usage de cette formule exigera que l'on connaisse la valeur de ε, relative au même lieu pour lequel les autres quantités a, b, c, h, auront été déterminées ; mais si la surface de la sphère a le même pouvoir absorbant que celle de la terre, on connaîtra la quantité $\mathrm{I}\varepsilon$ de la chaleur absorbée, indépendamment de cette valeur de ε.

L'intensité moyenne de la chaleur solaire, en un lieu déterminé et pendant l'année entière, a pour mesure

cette valeur de I, rapportée aux unités de temps et de surface. Cette intensité relative à chaque instant variera avec l'état et l'épaisseur de la couche atmosphérique que les rayons du soleil devront traverser pour arriver au lieu de l'observation : elle sera plus élevée, quand l'air se trouvera moins chargé de vapeurs, et aux époques du jour et de l'année où la couche atmosphérique aura moins d'épaisseur; elle ne sera pas non plus la même en deux lieux différens, soit à cause de l'inégalité de cette épaisseur, soit à raison de la sérénité plus ou moins parfaite de l'air; et comme c'est à la quantité variable de la chaleur incidente qu'est due la différence entre les températures marquées par deux thermomètres exposés aux rayons du soleil, en même temps et dans le même lieu, dont l'un absorbe toute la chaleur solaire et l'autre la réfléchit en entier, il s'ensuit que cette différence ne sera pas égale dans toutes les parties du globe, et qu'elle devra être plus grande dans les régions et aux instans où le ciel est le plus pur et où la couche atmosphérique est traversée le moins obliquement par les rayons solaires.

En employant les moyennes des expériences faites à l'Observatoire, pendant quatre années consécutives et à des profondeurs différentes, on trouve

$$h = 35°,924;$$

quantité qui se rapporte, par conséquent, à l'état moyen de l'atmosphère pendant ces quatre années et qu'on peut regarder comme la valeur de h relative au climat de Paris. En faisant usage, en outre, des valeurs précédentes de a, b, c, il vient

$$I = \frac{ts}{\varepsilon}(1753^{\circ}5),$$

pour la mesure de la chaleur incidente, pendant un temps t, et sur une surface s perpendiculaire à la direction des rayons solaires, c'est-à-dire pour le nombre de degrés dont cette chaleur pourrait élever la température d'un mètre cube d'eau. En la divisant par 75, et la multipliant par 1000000, on aura exprimé en grammes, le poids de la quantité de glace à zéro, que cette chaleur pourrait fondre. L'année étant ici l'unité de temps, si l'on prend pour t une minute, il faudra faire

$$t = \frac{1}{365,25.24 \, . \, 60};$$

et si l'on prend pour s l'unité de surface, on en conclut

$$\frac{1}{\varepsilon}(44^{g},453),$$

pour la quantité de glace que pourrait fondre la chaleur solaire qui tombe perpendiculairement sur un mètre carré, pendant une minute. Quant à la fraction ε que cette quantité renferme, elle se rapporte à l'état de la surface dans le jardin de l'Observatoire et nous serait difficile à évaluer. Si l'on suppose, par exemple, qu'elle soit peu différente de l'unité, la quantité de glace dont il s'agit sera d'environ une cinquantaine de grammes. Dans les circonstances atmosphériques les plus favorables, à midi et au solstice d'été, M. Pouillet a trouvé, par des expériences directes, 68° au lieu du nombre $44^{g},453$, divisé par ε, que nous obtenons, et qui est plus petit, comme

cela doit être, puisqu'il répond à l'état moyen de l'atmosphère, à toutes les heures du jour et pendant l'année entière.

La quantité I de chaleur incidente, qui se rapporte au climat et à la latitude de Paris, peut être prise approximativement pour la moyenne des valeurs de cet élément, dans toutes les régions du globe. Alors, en rapportant cette quantité I à la surface entière de la terre, et prenant en conséquence pour s, l'aire d'un grand cercle, cette quantité totale de chaleur incidente sera la même à tous les instans; on pourra donc prendre pour t l'année entière ou l'unité de temps; et si l'on désigne par σ la surface de la terre, on aura

$$s = \frac{1}{4}\sigma, \quad t = 1, \quad I = \frac{\pi a^2 bch}{4\varepsilon} \cdot \sigma.$$

Le coefficient de σ dans cette formule exprimera la hauteur en mètres d'une couche d'eau recouvrant toute la surface du globe dont la température pourrait être élevée d'un degré par la chaleur que le soleil envoie chaque année à la terre entière à travers l'atmosphère. En désignant par G l'épaisseur de la couche de glace recouvrant aussi toute la terre que cette chaleur pourrait fondre, G se déduira du coefficient de σ en le divisant par 75; ce qui donne

$$G = \frac{a^2 bch}{300\,\varepsilon};$$

et d'après les valeurs précédentes de a, b, c, h, on aura

$$G = \frac{1}{\varepsilon}(5^{m},845),$$

c'est-à-dire, environ 7 à 8 mètres, si l'on suppose que ϵ diffère peu de l'unité. Par le rayonnement à travers sa surface, la terre envoie chaque année au dehors une quantité de chaleur égale à celle qu'elle a reçue du soleil et qu'elle a absorbée ; et cet équilibre a lieu, non seulement pour la surface entière du globe, mais aussi, à très peu près, pour chacun de ses points en particulier.

Quoique les variations de la chaleur solaire ne soient plus sensibles à la profondeur d'une vingtaine de mètres, cependant elle ne s'arrête pas à cette limite, ni à aucune autre ; et dans un temps suffisamment prolongé, elle a dû pénétrer dans la masse entière de la terre et jusqu'à son centre. La quantité dont elle augmente la température de ses différens points n'est pas la même sur tous les rayons ; elle varie aussi sur chaque rayon, avec la distance au centre ; mais cette variation ne devient sensible qu'à de grandes distances de la surface, qui surpassent toutes les profondeurs où il est possible d'atteindre. A la surface et aux profondeurs accessibles, l'augmentation de la température moyenne, due à la chaleur solaire, est le produit de la température que j'ai désignée par h, et d'un facteur Q qui n'est fonction que de la latitude et de l'obliquité de l'écliptique ; au centre, l'effet de la chaleur solaire est égal à la moyenne des valeurs de h Q relatives à toute la surface. Le facteur Q s'exprime par des fonctions elliptiques ; au moyen des tables de Legendre, j'en ai calculé les valeurs numériques, pour la latitude de Paris et à l'équateur ; et je les ai trouvées très peu différentes de $\frac{4}{5}$ et de $\frac{24}{25}$: aux pôles, ce facteur doit être remplacé par le sinus de l'obliquité de l'écliptique, à peu près égal à $\frac{2}{5}$. D'après la valeur précédente de h, l'aug-

mentation de température, due à la chaleur solaire, est donc à Paris d'environ 24°; à l'équateur, elle doit surpasser 33°, et aux pôles, être moindre que 14°, si la valeur de h, comme il y a lieu de le croire, est plus petite aux pôles que dans nos climats et plus grande à l'équateur.

L'observation nous a appris, depuis long-temps, que la température des lieux profonds augmente avec la distance à la surface de la terre, et à peu près uniformément sur chaque verticale; de sorte qu'en désignant par u la température à une profondeur x, d'une vingtaine de mètres et au delà, on a

$$u = f + gx;$$

f et g étant des quantités indépendantes de x, qui devront être déterminées par l'expérience pour chaque localité: la première exprime, à très peu près, la température moyenne de la surface; la seconde est l'accroissement de température pour chaque mètre d'augmentation dans la profondeur x, si l'on prend le mètre pour unité de longueur.

D'après des expériences faites à Genève, par MM. A. Delarive et Marcet avec un grand soin, et étendues jusqu'à la profondeur de 225^{m}, on a

$$f = 10°,140, \quad g = 0°,0307;$$

ce qui répond à un degré d'accroissement pour environ 32 mètres et demi de profondeur. A Paris, la température des caves de l'Observatoire, à 28 mètres de profondeur, est de 11°,834; dans un puits foré, peu éloigné de l'Observatoire, M. Arago a trouvé une température de

20° à la profondeur de 248^m^, et de 22°,2 à la profondeur de 298^m^ ; ce qui fait, en en retranchant la température et la profondeur des caves, 8°,166 et 10°,366 pour 220^m^ et 270^m^, c'est-à-dire, 0°,0371 ou 0°0384, pour l'accroissement de température, correspondant à chaque mètre de profondeur. En prenant la moyenne de ces deux valeurs, on aura donc

$$g = 0°,0377;$$

quantité plus grande qu'à Genève, dans le rapport de cinq à quatre, et qui répond à un degré pour environ 26^m^ de profondeur. En même temps, on aura à Paris

$$f = 11,834 - 28\,(0°,0377) = 10°,778.$$

Mais, si l'on veut conclure de cette valeur de f, la température moyenne de la surface au même lieu, il faut, pour plus d'exactitude, en retrancher une petite quantité dont la valeur est 0°,267 : ce qui donne 10°,511, pour cette température moyenne; laquelle diffère très peu de la température climatérique 10°,822, c'est-à-dire de la température moyenne, marquée par un thermomètre exposé à l'ombre et à l'air libre, que M. Bouvard a déduite de 29 années consécutives d'observations. En faisant subir la même correction à la valeur de f qui a lieu à Genève, on a 10°,140, — 0°,267, ou 9°,873, pour la température moyenne de la surface : ce qui diffère aussi fort peu de la température climatérique de cette ville, que M. A. Delarive évalue à 10°,07, en faisant concourir à sa détermination les observations des dernières années. A l'équateur et en d'autres lieux, on trouve également

très peu de différence entre la température climatérique et celle de la surface du sol.

Cette coïncidence presque parfaite entre la température de la surface même du globe, et celle que marque un thermomètre suspendu dans l'air et à l'ombre, à quelques mètres au dessus de cette surface, est un fait très remarquable. Elle ne subsiste qu'à l'égard des températures moyennes; celles qui ont lieu à chaque instant, suivent des lois très différentes pour la surface de la terre et pour le thermomètre extérieur. A Paris, l'excès du *maximum* annuel sur le *minimum*, calculé, pour cette surface, au moyen des formules de mon ouvrage, s'élève à 23°,563, tandis que pour les températures extérieures l'excès de la plus grande de l'année sur la plus petite n'est que d'environ 16 ou 17°. La température propre de la couche d'air, en contact immédiat avec la surface du globe, peut différer à chaque instant de celle de cette surface même, soit à raison de la mobilité du fluide, soit parce qu'il s'échauffe et se refroidit autrement que le solide sur lequel il repose; mais on doit admettre que par l'effet d'un contact long-temps prolongé, la température moyenne devient la même pour le fluide et pour le solide; on peut aussi supposer que la température propre de l'air reste la même, du moins dans sa valeur moyenne, jusqu'à quelques mètres au dessus du sol, par exemple, jusqu'à la hauteur où est placé le thermomètre extérieur; alors la moyenne des températures annuelles que marque cet instrument, serait la température moyenne de l'air environnant, égale, par hypothèse, à celle de la surface du sol; au lieu que le nombre de degrés qu'il indique à chaque instant, résulte de la cha-

leur propre de l'air et de la chaleur rayonnante qu'il reçoit de toutes parts. Telle est, si je ne me trompe, l'explication ou la conséquence du fait que je viens de signaler.

Près de la surface de la terre, la partie de la température moyenne, due à la chaleur solaire, varie avec l'obliquité de l'écliptique qui entre dans la fonction que j'ai désignée par Q. Cette inégalité séculaire est accompagnée, comme les inégalités diurnes et annuelles, d'une variation dans le sens de la profondeur que l'on ne peut déterminer exactement, faute de connaître l'expression de l'obliquité en fonction du temps ; mais les données que l'on a sur l'extrême lenteur des déplacemens de l'écliptique et sur son peu d'amplitude, suffisent pour montrer que les variations de la température terrestre qui en proviennent sont très faibles et doivent entrer pour fort peu de chose dans l'accroissement observé de la température des lieux profonds. Fourier et ensuite Laplace ont attribué ce phénomène à la chaleur d'origine que la terre conserverait encore à l'époque actuelle, et qui croîtrait en allant de la surface au centre, de telle sorte qu'elle fût excessivement élevée vers le centre, mais très peu considérable près de la superficie. En vertu de cette chaleur initiale, la température serait aujourd'hui de plus de 2000 degrés, à une distance de la surface égale seulement au centième du rayon ; au centre, elle surpasserait 200000 degrés, en l'évaluant toutefois au moyen des formules ordinaires, qui se rapportent aux corps solides homogènes. Mais quoique cette explication ait été généralement adoptée, j'ai exposé, dans mon ouvrage, les difficultés qu'elle présente, et qui m'ont paru la ren-

dre inadmissible : je crois avoir montré comment la terre a dû perdre depuis long-temps toute la chaleur provenant de son état primitif; et de nouvelles réflexions m'ayant confirmé dans cette opinion, je vais la présenter ici avec plus de précision et d'assurance que je ne l'avais fait d'abord.

La forme à peu près sphérique de la terre et des planètes, et leur aplatissement aux pôles de rotation, ne permettent pas de douter qu'elles n'aient été originairement fluides. Dans le problème qui a pour objet de déterminer la figure de ces corps, les géomètres les considèrent, en effet, comme des masses liquides, composées de couches dont chacune a la même densité dans toute son étendue, qui tournent toutes autour d'un même axe de direction constante avec une vitesse connue et aussi constante. La densité décroît d'une couche à une autre, en allant du centre à la surface, soit à cause que ces couches hétérogènes ont des densités propres et sont regardées comme incompressibles, et que les plus denses se sont portées vers le centre pour la stabilité du système; ou bien, soit parce que, d'après une idée de D. Bernouilli, reproduite par Th. Young, toutes ces couches sont formées d'un liquide homogène susceptible d'un certain degré de compression, et dont la densité croît en conséquence, en se rapprochant du centre, à raison de la pression aussi croissante que ce liquide exerce sur lui-même. Dans l'un et l'autre cas, on suppose que la masse entière du liquide est parvenue, après de nombreuses oscillations, à une figure permanente, que l'on détermine dans cet état de fluidité, et que le liquide a conservée ensuite en se solidifiant. La solution de ce problème d'hydrosta-

tique n'exige pas que l'on connaisse la température du liquide; mais maintenant, si l'on suppose qu'elle soit très élevée et beaucoup supérieure à la température de l'espace, au lieu où la planète se trouve, on ne voit pas quelle peut être la pression extérieure qui empêche le liquide de se dilater et de se réduire en vapeur, au lieu de passer au contraire à l'état solide; et s'il était possible que les couches voisines de la surface eussent commencé à se solidifier, avant que les couches intérieures eussent perdu leur chaleur initiale, on ne voit pas non plus comment celles-ci, par leur tendance à se dilater, dont on connaît toute la puissance, n'auraient pas brisé l'enveloppe solide extérieure, à mesure qu'elle se serait formée. Observons d'ailleurs que cette haute température de la planète à l'état liquide, est une supposition gratuite dont il serait difficile de trouver aucune explication. A la vérité, dans le cas où le corps est d'abord un liquide plus ou moins compressible, dont les couches augmentent de densité en allant de la surface au centre et finissent même par se solidifier, à raison des pressions qu'elles supportent; cette condensation et ce changement d'état ont pu développer une grande quantité de chaleur; mais il faut remarquer que dans cette manière de voir, la solidification commencerait vraisemblablement par les couches centrales : le noyau devenu solide serait un foyer de chaleur qui échaufferait la couche adjacente, encore à l'état liquide; la densité de cette couche diminuerait; elle s'élèverait donc et se trouverait remplacée par une nouvelle couche qui s'échaufferait de même en se solidifiant, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la masse entière eût passé à l'état solide. On conçoit donc que le noyau

solide, en augmentant ainsi graduellement, communiquerait à la partie encore liquide, les quantités successives de chaleur qui se dégageraient des nouvelles couches solidifiées, et qu'à raison de la mobilité des molécules liquides ces quantités de chaleur seraient transportées à la surface où elles se dissiperaient dans l'espace sous forme rayonnante. En même temps qu'elle passerait à l'état solide, la masse liquide perdrait donc toute la chaleur développée par ce changement d'état; mais c'est ce que l'on verra encore mieux, en prenant les choses de plus haut et remontant à la cause probable de la fluidité initiale des planètes.

Pour fixer les idées, raisonnons dans l'hypothèse connue de Laplace sur l'origine de ces corps, suivant laquelle ils sont des portions de l'atmosphère du soleil, qu'elle a successivement abandonnées en se concentrant vers cet astre. La terre était donc primitivement une masse aériforme d'un très grand volume, par rapport à celui qu'elle a maintenant, et formée des différentes matières solides et liquides dont elle se compose aujourd'hui, qui se trouvaient alors à l'état de vapeur, c'est-à-dire dans l'état d'un fluide aériforme dont la densité ne peut dépasser un *maximum* relatif à son degré de chaleur, et qui se liquéfie ou se solidifie, dès que l'on augmente la pression qu'il éprouve, sans changer sa température. Celle de la terre dépendait alors du lieu qu'elle occupait dans l'espace et de sa distance au soleil, et pouvait être plus ou moins élevée. Mais indépendamment des attractions et répulsions qui n'ont lieu qu'entre les molécules voisines et qui produisent la force élastique des fluides aériformes, égale et contraire à la pression qu'ils supportent, les

molécules de la terre étaient aussi soumises à leur attraction mutuelle, en raison inverse du carré des distances; et de cette force il est résulté, sur toutes les couches de la masse fluide, une pression nulle à sa surface, croissante de la surface au centre, et qui a dû être extrêmement grande au centre même où elle pouvait, par exemple, surpasser 100000 fois la pression atmosphérique actuelle. C'est cette pression croissante et non pas une température extérieure beaucoup moindre que celle du fluide, qui a réduit successivement toutes ces couches à l'état solide, en commençant par les couches centrales et continuant de proche en proche, jusqu'à ce qu'il ne soit plus resté que les matières qui forment aujourd'hui la mer et notre atmosphère. Mais cette réduction n'a pas été instantanée; car il a fallu un certain temps à chaque couche fluide pour se rapprocher du centre vers lequel elle était poussée par la pression qu'elle éprouvait et qui était la force motrice de ce mouvement. Or, on conçoit, si l'on a égard à la vitesse presque infinie du rayonnement, que ce temps a suffi pour que les couches de la terre, en se solidifiant l'une après l'autre, aient dû perdre toute la chaleur développée pendant leur changement d'état et qui s'en est échappée, sous forme rayonnante, à travers les couches supérieures, encore à l'état de vapeur; en sorte qu'il ne reste plus, ni à l'époque actuelle, ni depuis bien long-temps, aucune trace de cette quantité de chaleur, quelque grande qu'elle ait pu être. Un effet semblable à celui que nous considérons, aurait lieu, par exemple, si l'on avait un cylindre horizontal d'une grande longueur, fermé à ses deux bouts et rempli de vapeur d'eau à la température extérieure et au *maxi-*

mum de densité. Dans cette position du cylindre, le poids du fluide n'aurait aucune influence et la pression serait la même dans toute sa masse; mais si l'on relevait le cylindre et qu'on le plaçât verticalement sur une de ses deux bases, le poids des couches fluides produirait une pression croissante dans le sens de la pesanteur, qui s'ajouterait à la précédente; en vertu de cet accroissement de pression, les couches fluides se liquéfieraient successivement de bas en haut et presque en totalité : le mouvement de chaque couche, pendant qu'elle descend, serait difficile à déterminer; mais le temps qu'il durerait suffirait certainement pour que la chaleur latente de la vapeur liquéfiée s'échappât sous forme rayonnante, en supposant que les parois du cylindre, ou seulement son couvercle supérieur, n'opposassent aucun obstacle à ce rayonnement ou fussent tout-à-fait perméables à la chaleur rayonnante; et de cette manière, l'eau provenant de la vapeur ne serait point échauffée et aurait conservé la température extérieure.

En renonçant donc à la chaleur d'origine pour rendre raison de l'élévation de température des lieux profonds, j'ai proposé une autre explication de ce phénomène, fondée sur une cause dont l'existence est certaine et qui peut certainement produire un effet semblable à celui que l'on observe. Cette cause est l'inégalité de chaleur des régions de l'espace que la terre traverse, en s'y mouvant avec le soleil et tout le système planétaire, avec une vitesse que l'observation n'a pas encore fait connaître. La température d'un lieu quelconque de l'espace, ou celle que marquerait un thermomètre placé en ce point, est produite par la chaleur rayonnante qui vient s'y croi-

ser en tous sens et qui émane des différentes étoiles. Ces astres forment autour de chaque point de l'espace une enceinte immense, mais fermée de toutes parts ; car en menant de ce point, suivant une direction quelconque, une droite indéfiniment prolongée, elle finira toujours par rencontrer une étoile visible ou invisible. Or, quelles que soient sa forme et ses dimensions, si cette enceinte avait partout la même température, celle de l'espace serait aussi partout la même ; mais il n'en est pas ainsi : la chaleur propre de chaque étoile, aussi bien que sa lumière, est entretenue par une cause particulière, et ces corps incandescens ne tardent pas à prendre une même température, par l'effet d'un échange continuel de chaleur rayonnante. Cela étant, la température de l'espace varie donc d'un point à un autre ; mais à raison de l'immensité de l'enceinte stellaire, il faut, pour que cette variation soit sensible, qu'il s'agisse de deux points séparés par une très grande distance. Dans l'étendue du déplacement annuel de la terre, la température de l'espace sera sensiblement égale ; au contraire, celle des régions éloignées que le soleil et les planètes parcourent dans leur mouvement commun, ne sera pas constamment la même ; et la terre, comme chacune des autres planètes, éprouvera des variations correspondantes de chaleur. Toutefois, à cause de la grandeur de sa masse, on conçoit qu'en passant d'un lieu plus chaud dans un lieu plus froid, notre globe n'aura pas perdu dans la seconde région, toute la chaleur qu'il avait prise dans la première, et semblable à un corps d'un volume considérable, qu'on transporterait de l'équateur dans nos climats, la terre, arrivée dans la région plus froide, présentera, comme

on l'observe effectivement, une température croissante à partir de sa surface. Le contraire aura lieu, lorsque la terre, par suite de son mouvement dans l'espace, passera d'une région plus froide dans une région d'une température plus élevée.

Nous ne pouvons connaître ni les grandeurs, ni les périodes de ces variations de température ; mais comme toutes les inégalités à longues périodes, comme celle qui proviendrait, par exemple, du déplacement séculaire de l'écliptique, si elle était sensible, ces variations s'étendront jusqu'à de très grandes profondeurs, mais non pas jusqu'au centre de la terre, ni peut-être même jusqu'à une distance de la surface qui soit une partie considérable du rayon : l'accroissement ou le décroissement de température dans le sens vertical dont elles seront accompagnées, subsistera jusqu'à une distance bien plus grande que toutes les profondeurs accessibles ; à cette distance, il atteindra son *maximum* ; au delà, il se changera en un décroissement ou un accroissement et disparaîtra ensuite complétement. On peut faire, sur les inégalités de température des régions de l'espace que la terre traverse, une infinité d'hypothèses différentes qui ne seront que des exemples de calcul, propres seulement à montrer comment ces inégalités doivent influer sur la température de la couche extérieure du globe ; pour que cette influence soit sensible, il faudra et il suffira, en général, que le *maximum* et le *minimum* consécutifs de la chaleur de l'espace diffèrent beaucoup l'un de l'autre, et qu'ils soient séparés par un très long intervalle de temps.

D'après l'exemple que j'ai choisi arbitrairement dans

mon ouvrage, la température de l'espace en un million d'années, passerait de + 100° à — 100°, et reviendrait de — 100° à + 100°; et si l'on supposait de plus qu'elle fût maintenant à son *minimum*, il en résulterait à l'époque actuelle, un accroissement de température de la terre, à partir de sa surface, à peu près égal à celui que l'on observe. Cet accroissement serait sensiblement uniforme jusqu'à toutes les profondeurs accessibles; il varierait ensuite; et à une profondeur d'environ 7000 mètres, la température du globe atteindrait son *maximum* et surpasserait d'environ 107° celle de la superficie; au delà elle diminuerait, de sorte que vers 60000 mètres de distance à la surface, l'influence de l'inégalité de température de l'espace aurait entièrement disparu. Dans ce même exemple, la température de la surface du globe il y a 5000 siècles, surpassait celle qui a lieu aujourd'hui, d'un peu moins de 200°, et il en serait de même, quand 5000 siècles se seront encore écoulés : ce qui a rendu et rendrait de nouveau la terre inhabitable à l'espèce humaine; mais 500 siècles avant et 500 siècles après l'époque où nous vivons, cette température de la surface n'excéderait que d'à peu près 5° celle que nous observons.

Telle est, dans mon opinion, la cause véritable de l'augmentation de température qui a lieu sur chaque verticale à mesure que l'on s'abaisse au dessous de la surface du globe. Dans cette théorie, la température moyenne de la superficie varie avec une extrême lenteur, mais incomparablement moindre que la partie de la température qui serait due à la chaleur d'origine, si elle était encore sensible à l'époque actuelle. De plus, cette variation est alternative et peut ainsi concourir à l'explication

des révolutions que la couche extérieure du globe a subies; au lieu que la partie de la température qui pourrait être due à l'autre cause, diminue continuellement et sans alternative. Si l'accroissement observé dans le sens de la profondeur, provenait réellement de la chaleur d'origine, il s'ensuivrait qu'à l'époque actuelle cette chaleur initiale augmenterait la température de la surface même d'une petite fraction de degré; mais pour que cette petite augmentation se réduisît à moitié, par exemple, il faudrait qu'il s'écoulât plus de mille millions de siècles; et si l'on voulait remonter à une époque où elle pouvait être assez considérable pour influer sur les phénomènes géologiques, on devrait rétrograder d'un nombre de siècles qui effraie l'imagination la plus hardie, quelle que soit d'ailleurs l'idée qu'on puisse avoir de l'ancienneté de notre planète.

Maintenant, à une profondeur x, sur une verticale déterminée, désignons par v la partie de la température de la terre qui est due soit à la chaleur d'origine, si l'on veut qu'elle n'ait pas encore entièrement disparu, soit dans notre opinion à la chaleur que la terre apporte de la région de l'espace qu'elle a quittée. On aura

$$v = l + gx;$$

g et l étant des quantités indépendantes de x, dont la première est la même que dans l'expression de u citée plus haut, et la seconde exprime la fraction de degré dont l'une ou l'autre de ces deux sortes de chaleurs augmente actuellement la température de la surface, au lieu que l'on considère. Dans le cas de la chaleur d'origine, cette valeur de v, croissant uniformément avec x, subsis-

tera à toute profondeur très petite, eu égard au rayon de la terre; dans l'autre cas, il n'est pas impossible que cet accroissement cesse d'être uniforme à des profondeurs accessibles; si donc, en creusant dans un terrain homogène, on trouvait que l'augmentation de température s'écarte notablement de l'uniformité, ce serait une preuve directe et indépendante des raisons qui viennent d'être exposées, que ce phénomène n'est pas dû à la chaleur initiale du globe, tandis qu'il n'y aurait rien à en conclure contre l'explication que nous en avons donnée. Dans les deux cas, les quantités g et l varient avec le temps; dans le premier, elles décroissent, suivant une même progression géométrique dont le rapport diffère excessivement peu de l'unité; dans le second, les lois de leurs variations nous sont inconnues; mais elles sont beaucoup moins lentes, et il ne serait pas non plus impossible que ces variations fussent rendues sensibles par des observations anciennes et modernes sur les climats, séparés par exemple par un intervalle d'une vingtaine de siècles.

Dans toute hypothèse, ces deux quantités g et l sont toujours liées entre elles par l'équation

$$g = bl,$$

dans laquelle b est la même quantité que plus haut, et qui servira à déterminer l, lorsque l'observation aura fait connaître la valeur de g, et que l'on connaîtra aussi celle de b. A Paris, on a

$$g = 0^{\circ},0377, \quad b = 1,05719;$$

d'où l'on tire

$$l = 0^{\circ},0357,$$

ou à peu près un 30e de degré. La théorie montre aussi que la quantité g ne dépend que de la nature du terrain et nullement de l'état de la superficie, du moins quand cette quantité provient de la chaleur initiale du globe, et que l'état de sa surface est supposé invariable : déterminer les lois du refroidissement d'un corps, dans le cas où le pouvoir rayonnant de la surface varie avec le temps, est un problème que l'on n'a pas encore résolu.

En vertu de cette température v, croissante avec la profondeur, il se produit à travers la surface et de dedans en dehors, un flux de chaleur dont l'expression est $k\frac{dv}{dx}$, ou kg ; le facteur k désignant, comme plus haut, la conductibilité de la matière du terrain. On a d'ailleurs

$$k = a^2c,$$

et à l'Observatoire de Paris

$$a = 5,11655, \qquad c = [illegible]5614.$$

De cette valeur de la chaleur spécifique c que M. Élie de Beaumont a supposée, et en prenant un 30e de mètre pour la valeur de g, il a conclu que le flux de chaleur qui a lieu à travers un mètre carré et pendant une année serait capable de fondre une couche de glace à zéro, qui aurait ce mètre carré pour base et $0^m,0065$ d'épaisseur.

En un lieu quelconque de la terre, la température moyenne de la surface que nous avons désignée par f, se compose d'un terme provenant de la chaleur solaire, qui a aussi été représenté plus haut par le produit hQ ; de la fraction de degré que l'on vient de désigner par l ; d'un terme dû à la chaleur rayonnante des étoiles, par-

venue à cette surface à travers l'atmosphère; et d'un autre terme provenant de la chaleur rayonnante de l'atmosphère. Si l'on représente ces deux derniers termes respectivement par ζ et ψ, on aura donc

$$f = hQ + l + \zeta + \psi.$$

En retranchant de f, les quantités hQ et l, et appelant ρ le reste, il en résultera

$$\rho = \zeta + \psi;$$

et cette température ρ sera celle qui aurait lieu, si le soleil n'existait pas et que la terre eût perdu toute sa chaleur initiale. Ses deux parties ζ et ψ, d'origine différente, sont les températures que devraient avoir tous les points d'une enceinte hémisphérique, située au dessus du plan tangent à la surface du globe, au point que l'on considère, pour envoyer à ce point les quantités de chaleur qu'il reçoit effectivement des étoiles et de l'atmosphère; il importe de les distinguer l'une de l'autre et de les examiner séparément.

Supposons d'abord que la terre n'ait pas d'atmosphère et que la température de l'espace soit partout la même. Après un intervalle de temps suffisamment prolongé, ce corps solide prendra cette température dans toute sa masse. Recouvrons ensuite sa surface d'une couche liquide ou solide, susceptible de se réduire en gaz à une température déterminée. Si cette température est supérieure à ζ, cette réduction n'aura pas lieu, la couche additive prendra la température ζ de la terre et de l'espace et rien ne sera changé. Lorsque au contraire la température ζ surpassera celle où cette couche doit se réduire en

gaz, elle s'y réduira effectivement et formera une atmosphère limitée autour de la terre. Supposons encore que ce fluide soit dépourvu de la faculté de rayonner et de celle d'absorber la chaleur rayonnante, soit de la terre, soit des étoiles; en sorte qu'il ne s'échauffe que par le contact avec la terre, et par la communication de proche en proche dans toute sa hauteur. Alors, la terre conservera la température ζ; à sa surface, celle de l'air sera aussi égale à ζ; puis elle décroîtra jusqu'à la limite supérieure de l'atmosphère où elle devra être telle que l'air ait perdu toute sa force élastique et se soit liquéfié. A raison du poids des couches atmosphériques, leur densité décroîtra aussi en allant de bas en haut, et il sera facile de former les deux équations différentielles d'où dépendent les lois de décroissement de cette densité et de la température. En effet, on appliquera à une colonne d'air qui s'appuie à la surface du globe et se termine à la limite de l'atmosphère, l'équation relative aux températures permanentes d'une barre hétérogène, dont les deux températures extrêmes sont données; l'une étant la température du globe et l'autre celle de la liquéfaction de l'air à cette limite. La seconde équation sera fournie par la condition générale de l'équilibre du fluide, suivant laquelle la différence des forces élastiques de deux couches séparées par une troisième, doit être égale au poids de celle-ci. Mais si nous rendons à l'air la faculté de rayonner et d'absorber une partie de la chaleur rayonnante de la terre, et si nous continuons de supposer, pour ne pas compliquer la question, qu'il n'absorbe pas celle des étoiles, la terre recevra toujours de l'enceinte stellaire, la même quantité de chaleur qu'auparavant : ce qui

n'empêchera pas sa température de s'abaisser au dessous de ζ, à raison de l'échange de chaleur qui aura lieu entre ce corps et les couches atmosphériques, éloignées de sa surface, dont les températures sont moindres que ζ. Quant aux lois de sa densité et de sa température dans toute la hauteur de l'atmosphère, ce serait un problème très difficile de les déterminer en ayant égard à l'absorption et au rayonnement; et il ne sera pas même aisé de dire si sa densité et sa température moyennes augmenteront ou diminueront, et si cette masse fluide s'étendra ou se rétrécira, par l'effet combiné de l'échange de chaleur rayonnante avec la terre et de l'abaissement de la température de l'air en contact avec la surface du globe, devenue plus froide. Toutefois, dans le cas que nous considérons, la température ψ, qui a cet échange pour origine, sera certainement négative, puisque l'effet de cet échange mutuel doit être de diminuer la température ρ de la terre à sa surface et de la rendre moindre que ζ.

Dans la nature, les températures ζ et ψ dépendent de l'inégalité qui peut avoir lieu entre les quantités de chaleur stellaire, émanées des différentes régions du ciel; de l'absorption qu'elles éprouvent en traversant l'atmosphère; de l'inégal échauffement des parties de cette masse fluide par la chaleur solaire, etc. Leur somme $\zeta + \psi$ est déterminée de la manière la plus générale, par l'équation (10) de la page 472 de mon ouvrage, où elle est désignée par ξ; mais pour déduire de cette équation la valeur numérique de ξ, à une époque et en un lieu déterminés, nous manquons des données nécessaires, soit sur la différence du rayonnement des étoiles, soit sur la

constitution de notre atmosphère et le pouvoir absorbant du fluide qui la compose.

En ce qui concerne la chaleur stellaire, il y a lieu de penser que toutes les régions du ciel ne nous envoient pas des quantités égales de chaleur : si l'on imagine un cône extrêmement aigu, qui ait son sommet en un point de la surface du globe, et qui se prolonge jusqu'aux étoiles ; à raison de leur immense distance de la terre, ce cône en renfermera un très grand nombre, et c'est la moyenne des quantités de chaleur qu'elles émettront dans le sens de ce rayon conique que je prends pour l'intensité de la chaleur stellaire dans cette direction ; or, il serait hors de toute vraisemblance que cette intensité demeurât la même, en faisant tourner le cône suivant toutes les directions autour de son sommet, comme aussi en déplaçant ce sommet et le transportant d'un point à un autre de la surface du globe : toutefois des expériences très délicates pourraient seules nous faire connaître quelles sont les parties du ciel où le rayonnement stellaire a la plus grande ou la moindre intensité ; et jusqu'à présent, l'observation ne nous a rien appris sur ce sujet, l'un des plus intéressans de la physique céleste. Aux différentes heures du jour, la quantité totale de chaleur stellaire qui parvient à chaque point du globe, provient de toutes les étoiles situées au dessus de son horizon ; en un temps donné, elle peut donc varier d'un lieu à un autre et n'être pas la même, par exemple, à l'équateur et aux pôles. Les quantités de chaleur stellaire qui nous arrivent dans un même intervalle de temps, peuvent aussi être fort inégales pour les deux hémisphères ; et cette inégalité est une des causes possibles de la diffé-

rence de température moyenne des hémisphères boréal et austral.

Relativement à la constitution physique de l'atmosphère, les lois de décroissement de la quantité de vapeur, de la densité, de la température, à mesure que l'on s'élève au dessus de l'horizon, ne nous sont aucunement connues. Le décroissement d'un degré pour 172 mètres de différence dans les hauteurs verticales, que l'on a conclu de l'expérience aérostatique de M. Gay-Lussac, se rapporte à la température marquée par un thermomètre suspendu à l'air libre et ne nous fait pas connaître celle des couches d'air elles-mêmes, dont la température propre détermine le rayonnement et influe peut-être sur le pouvoir absorbant. Tout ce que nous savons à cet égard, c'est que la température moyenne de l'air en contact avec la superficie du globe, doit être égale à celle de cette surface, et qu'à la limite supérieure de l'atmosphère la température propre du fluide ne peut surpasser celle de sa liquéfaction, au degré où la densité se trouve réduite. La première condition résulte, comme on l'a dit plus haut, d'un contact continuel de la couche inférieure de l'atmosphère et de la surface de la terre; la seconde est une condition nécessaire à l'équilibre de la masse fluide et indépendante de l'équation générale de cet équilibre.

En effet, si l'on divise cette masse en couches concentriques d'une épaisseur infiniment petite, ou du moins assez petite pour que le poids de chaque couche soit insensible; le poids d'une couche intérieure suffira néanmoins pour faire équilibre à la différence des pressions qui s'exerceront en sens contraire sur ses deux faces et qui

ont pour mesures les forces élastiques des deux couches adjacentes; mais la couche la plus élevée n'éprouvant aucune pression sur sa face supérieure, son poids ne pourrait balancer la pression qui aurait lieu sur son autre face, si celle-ci avait une grandeur sensible : par conséquent la force élastique de l'air doit être nulle à la limite de l'atmosphère dont la distance à la surface de la terre est beaucoup moindre que la distance à laquelle sa force centrifuge détruirait sa pesanteur. Or, la force élastique ne saurait se réduire à zéro, parce qu'elle décroîtrait seulement à raison de la densité, et par exemple, suivant la loi de Mariotte; car alors, tant que l'air aurait une densité aussi faible qu'on voudra, il aurait aussi une force élastique en vertu de laquelle il se dilaterait encore davantage; et l'atmosphère ne pouvant se terminer, elle se dissiperait en entier dans l'espace. On ne peut pas objecter que l'atmosphère serait maintenue par la pression de l'éther sur sa surface supérieure; car l'éther pénètre dans la masse d'air; et la force élastique de l'éther intérieur, en s'exerçant de dedans en dehors, détruit la pression exercée en sens contraire par l'éther extérieur. C'est donc par le froid que les dernières couches de l'atmosphère doivent perdre leur ressort : près de sa surface supérieure, la température de l'air doit être celle de la liquéfaction de ce fluide, et la couche d'air liquide doit avoir l'épaisseur nécessaire pour que son poids fasse équilibre à la force élastique de l'air inférieur sur lequel elle repose. Si la force moléculaire disparaissait dans cette couche extrême, à raison de la distance mutuelle des molécules, devenue très grande par l'effet de la raréfaction du fluide, cette couche ne s'appuierait

plus sur celle qui se trouve immédiatement au dessous; la pesanteur de ses molécules vers la terre ne pourrait plus être détruite qu'en leur supposant une vitesse de rotation et une force centrifuge plus grande que celle de cette autre couche; et celle-ci n'éprouvant plus aucune pression extérieure, ce serait celle qu'on devrait considérer comme la couche extrême de l'atmosphère et qui ne pourrait perdre sa force élastique que par la liquéfaction.

Nous ne connaissons aucunement la température nécessaire pour liquéfier l'air atmosphérique pris à la densité ordinaire, ni, à plus forte raison, dans l'état de raréfaction des couches supérieures; mais nous ne pouvons pas douter qu'elle ne soit extrêmement basse, et peut-être encore beaucoup plus dans le cas d'une très faible densité. Cette température indispensable pour que l'atmosphère puisse se terminer, est, ce me semble, la vraie cause du froid excessif de sa partie supérieure et du décroissement de chaleur de ses couches successives, à mesure que l'on s'élève au dessus de la surface du globe. Ce phénomène aurait donc encore lieu, lors même que l'atmosphère serait parfaitement en repos; et il ne serait pas dû, comme on l'a dit quelquefois, à un mouvement ascensionnel de l'air, dans lequel ce fluide se dilate par la diminution de pression et se refroidit en conséquence. Ceux qui ont donné cette explication n'ont pas remarqué que ce mouvement de bas en haut est accompagné d'un mouvement qui a lieu en sens contraire, et que, dans ce double mouvement, les masses d'air se mêlent et se traversent mutuellement, de manière qu'il serait difficile de décider s'il en doit résulter une augmentation

en une diminution de la densité et de la température moyennes du mélange. Au reste, on ne doit pas perdre de vue que cette température extrêmement basse de la couche supérieure de l'atmosphère est celle de l'air même dont cette couche est formée, et non pas la température que marquerait un thermomètre qui serait plongé : celle-ci peut être beaucoup plus élevée ; elle résulterait du contact de l'air et de la chaleur rayonnante des étoiles, du soleil, de la terre, de l'atmosphère ; mais la première cause aurait peu d'influence, à raison de l'extrême ténuité du fluide ; de telle sorte que la température moyenne, marquée par ce thermomètre, pourrait différer très peu de celle qu'il indiquerait, si on le transportait en dehors et un peu au dessus de l'atmosphère.

Puisqu'il nous est impossible de déterminer directement les températures ζ et ψ, pour en déduire ensuite celle que l'on a désignée par ρ ; c'est, au contraire, la valeur de ρ, donnée par l'observation, qui fera connaître la somme $\zeta + \psi$ des deux autres, et par conséquent une limite de ζ, d'après le signe de ψ ; de manière qu'on ait $\zeta > \rho$ ou $\zeta < \rho$, selon que ψ sera une température négative ou positive ; ce que l'observation peut effectivement nous apprendre. En effet, l'expérience que l'on attribue à Wollaston, et que j'ai citée à la page 445 de mon ouvrage, met non seulement en évidence le rayonnement de l'atmosphère, mais elle prouve de plus que l'échange de chaleur entre les couches atmosphériques et la terre doit avoir pour effet de refroidir la surface du globe ; d'où l'on conclut, d'accord avec ce qui a été dit plus haut, que ψ est une température négative, et qu'on a en conséquence $\zeta > \rho$; conclusion importante, comme on va le

voir, pour l'évaluation approximative de la température de l'espace, au lieu où la terre se trouve actuellement.

Par un point quelconque de la surface qui termine l'atmosphère, supposons que l'on mène à cette surface un plan tangent indéfiniment prolongé, et soit z la température qu'il faudrait donner à tous les points de l'enceinte stellaire, pour que la portion située au dessus de ce plan envoyât, au point que l'on considère, la quantité de chaleur rayonnante qu'il reçoit effectivement des étoiles. Relativement à ce point de la surface atmosphérique, z désigne une quantité analogue à celle que l'on a représentée par ζ à l'égard d'un point quelconque de la surface du globe; et si ces deux points appartiennent à une même verticale, on aura toujours $\zeta < z$, à raison de l'absorption plus ou moins grande que la chaleur stellaire peut éprouver en traversant l'atmosphère. Désignons par $d\lambda$ l'élément de la surface atmosphérique, auquel répond la température z, et par μ cette surface entière. On démontre, dans la *Théorie de la chaleur*, que l'intégrale $\int z d\lambda$, étendue à toute cette surface et divisée par μ, est l'expression exacte de la température de l'espace, telle qu'elle a été définie plus haut. Si donc on appelle ε cette température au lieu où la terre se trouve actuellement, on aura

$$\varepsilon = \frac{1}{\mu}\int dz\lambda;$$

par conséquent, à cause de $\zeta < z$ et $\rho < \zeta$, il en résultera

$$\varepsilon > \frac{1}{\mu}\int \rho d\lambda;$$

or, en chaque point de la terre, ρ est un peu moindre que la température de la surface, diminuée de la partie due à la chaleur solaire; il s'ensuit que ε surpasse la moyenne des températures de la surface entière qui auraient lieu, si le soleil n'existait pas, et que cependant la température de l'atmosphère ne fût pas changée.

La valeur de ρ dépend du climat et de la latitude; à Paris elle est à très peu près égale à 11° — 24°, ou à — 13°; en la prenant pour la moyenne des valeurs de ρ qui répondent à toutes les régions du globe, on en conclura donc que la température ε est supérieure à — 13°. On obtiendrait un résultat semblable, en prenant pour cette moyenne la valeur de ρ, qui a lieu à l'équateur et qui doit être au dessous de 27°,5 — 33°. La quantité dont la température ε surpasse cette limite, — 13°, et qui provient du rayonnement et de l'absorption atmosphériques, ne semble pas devoir la rendre positive, et l'on peut croire que ε est d'un petit nombre de degrés au dessous de zéro. D'après une formule de M. Brewster, la température du pôle nord serait d'à peu près — 18°; celle du pôle sud est encore plus basse : la température de l'espace est donc supérieure à celles des deux pôles de la terre, au lieu de leur être inférieure et de s'abaisser à 50 ou 60 degrés au dessous de zéro, ainsi que Fourier l'avait dit. A plus forte raison cette température stellaire est-elle supérieure à celles que l'on observe quelquefois à de hautes latitudes et qui se trouvent au dessous de la température moyenne des lieux encore plus voisins du pôle, ou du pôle lui-même. Telle est, par exemple, la température de — 57°, observée le 17 janvier 1834, par le ca-

pitaine Back (1), à une latitude nord de 62° 46′, tandis que la température moyenne de l'année entière, à la latitude de 78°, que M. Scoresby a aussi déduite de l'observation, n'est que de — 8°,33. Un froid excessif et passager qui a lieu dans une localité, peut avoir été produit par diverses causes que nous ne connaissons pas; mais ce ne sont pas les températures accidentelles, c'est la moyenne de toute l'année et de toute la surface du globe que l'on doit faire servir à l'évaluation de la chaleur de l'espace, ou d'une limite au dessus de laquelle cette température est certainement.

Voici encore plusieurs remarques extraites du dernier chapitre de mon ouvrage et qu'il ne sera pas inutile d'ajouter à ce qu'on vient de lire.

Dans le phénomène de la *rosée*, le refroidissement de la surface de la terre, qui détermine la précipitation de la vapeur d'eau, est produit par l'échange de chaleur rayonnante, soit entre la terre et l'enceinte stellaire, soit entre la terre et l'atmosphère; et c'est la première ou la seconde de ces deux causes simultanées qui a le plus d'influence, selon que la température désignée plus haut par ζ, est inférieure ou supérieure à celle que l'on a représentée par ψ : ce qu'il nous serait difficile de décider, parce que ces deux effets s'ajoutent et ne peuvent pas être séparés l'un de l'autre.

Après avoir discuté complétement toutes les causes qui peuvent influer sur la température indiquée par un thermomètre exposé à l'air libre et à l'ombre, j'ai trouvé

(1) Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, année 1836, 1er semestre, p. 575.

qu'en la désignant par U, son expression est de la forme

$$U = \frac{\beta x + \gamma\alpha}{\beta y + \alpha};$$

β étant la mesure du pouvoir absorbant de la surface du thermomètre ; γ celle du pouvoir refroidissant de l'air en contact avec cet instrument, qui est, comme on sait, indépendant de l'état de la surface ; α la température propre de ce fluide ; x et y deux inconnues dépendantes de la chaleur rayonnante du sol et de celle de l'atmosphère, qui dépend elle-même de l'état de cette masse fluide à l'instant de l'observation. Cette valeur de U est indépendante de la hauteur du thermomètre au dessus de la surface de la terre : ce qui est conforme à l'expérience ; mais elle suppose que l'élévation de l'instrument ne soit ni très considérable, ni très petite, comme le diamètre de la boule thermométrique ; car, très près de la surface de la terre, et à une grande élévation, les quantités x et y changent de valeurs et ne sont plus les mêmes qu'à une hauteur de quelques mètres.

De la formule précédente, on déduit facilement

$$\frac{dU}{d\beta} = \frac{\gamma(U - \alpha)}{\beta(\beta y + \gamma)};$$

ce qui montre que, quand le pouvoir absorbant de la surface du thermomètre augmente ou diminue, U varie dans le même sens ou en sens contraire, selon que cette température est supérieure ou inférieure à celle de l'air en contact avec l'instrument, c'est-à-dire selon que la différence $U - \alpha$ est positive ou négative.

Si le thermomètre est exposé au soleil, la température

U s'élèvera, toutes choses d'ailleurs égales d'une quantité Δ qui aura pour expression

$$\Delta = \frac{\delta q}{\beta y + \gamma};$$

q étant une quantité proportionnelle à l'intensité de la chaleur solaire, au lieu de l'observation, et δ la mesure du pouvoir absorbant de la surface du thermomètre, relatif à ce genre de chaleur. Pour un second thermomètre observé dans le même lieu, mais dont la surface sera différente; si l'on désigne par β', δ', Δ', ce que deviennent les quantités β, δ, Δ, relatives au premier, on aura

$$\Delta' = \frac{\delta' q}{\beta' y + \gamma},$$

et par conséquent,

$$\Delta' - \Delta = \frac{(\delta' - \delta)\gamma q + (\delta'\beta - \delta\beta')yq}{(\beta y + \gamma)(\beta' y + \gamma)}.$$

Or, si les pouvoirs absorbans d'une même surface sont égaux pour la chaleur solaire et pour toute autre sorte de chaleur rayonnante, ou bien s'ils sont différens, mais qu'ils croissent dans un même rapport, en passant d'une surface à une autre; on aura $\frac{\delta'}{\beta'} = \frac{\delta}{\beta}$, ce qui réduira à $(\delta' - \delta)\gamma q$, le numérateur de cette dernière formule. Dans cette hypothèse, ce sera donc le thermomètre qui a le plus grand pouvoir absorbant, qui s'échauffera le plus, en passant de l'ombre au soleil : il en sera de même, à plus forte raison, si l'on a $\frac{\delta'}{\beta'} > \frac{\delta}{\beta}$; mais le contraire pourra

rait arriver, si l'on avait $\frac{\delta'}{6'} < \frac{\delta}{6}$. On peut remarquer que, dans le vide où l'on a $\gamma = 0$, les températures marquées par tous les thermomètres s'élèveront également par l'effet de la chaleur solaire, quel que soit l'état de leurs surfaces, dans le cas où leurs pouvoirs absorbans varient suivant un même rapport, pour les deux sortes de chaleurs rayonnantes.

C'est la température propre de l'air qui détermine sa densité sous une pression donnée et qui peut influer, soit directement, soit à raison de cette densité, sur les facultés du fluide d'absorber la chaleur, de réfracter la lumière, etc. Dans beaucoup de questions de physique, c'est donc la valeur de α, distincte de celle de U, qu'il importe de connaître. Or, l'expression de U contenant, outre cette inconnue α, deux autres quantités x et y que nous ne pouvons pas non plus connaître *à priori*, et qui peuvent changer à chaque instant, il s'ensuit que, pour déterminer α, il sera nécessaire d'employer les indications de trois thermomètres et non pas celles de deux seulement, comme on a coutume de le dire. En désignant par U, U', U'', les températures marquées par ces trois instrumens, et par 6, 6', 6'', les mesures des pouvoirs absorbans de leurs surfaces, on conclura de l'expression de U, appliquée à ces trois températures,

$$\alpha = \frac{66''U'(U-U'') + 6'6U''(U'-U) + 6''6'U(U''-U')}{66''(U-U'') + 6'6(U'-U) + 6''6'(U''-U')};$$

formule indépendante de la quantité γ que contenait cette expression de U. Pour s'en servir, il faudra connaître avec précision les rapports numériques des trois con-

stantes 6, $6'$, $6''$, et mesurer dans chaque cas, aussi exactement qu'on pourra, les trois températures U, U', U''. Si le pouvoir absorbant de l'un des trois thermomètres, de celui, par exemple, qui marque la température U, est nul ou insensible, on aura $\alpha = U$, en négligeant les termes multipliés par 6. Il en sera de même, sans que 6 soit peu considérable, quand on aura rendu prépondérant le pouvoir refroidissant de l'air, en agitant fortement le thermomètre : ce qui permettra de négliger 6 par rapport à γ dans l'expression de U; mais ce procédé peut avoir l'inconvénient de développer de la chaleur par la compression de l'air, et de changer la température α que l'on veut évaluer. En joignant aux températures U, U', U'', celle qui sera marquée, au même instant, par un quatrième thermomètre, et éliminant les quantités α et γ, on pourra déterminer les valeurs des inconnues x et y; et en répétant cette opération à différentes époques et dans des circonstances atmosphériques différentes, on saura si l'état de l'atmosphère influe effectivement sur ces deux derniers élémens.

Je terminerai ce Mémoire par quelques réflexions sur la théorie même de la chaleur. Dans mon ouvrage, je n'ai point adopté celle qui attribue les phénomènes aux petites vibrations d'un fluide, parce que les raisonnemens qu'on a pu faire, jusqu'à présent, pour l'établir et la justifier, sont trop vagues et trop peu concluans pour servir de base à l'analyse mathématique; tandis qu'au contraire les calculs fondés sur la théorie qui a précédé celle-là et que j'ai préférée, conduisent, par des déductions rigoureuses, à des résultats toujours conformes à l'observation. Cet accord remarquable entre le calcul et

l'expérience, et la difficulté, dans la théorie des vibrations, d'expliquer les phénomènes de la chaleur, ceux-là même que l'on observe le plus communément, sont pour moi, je l'avoue, une difficulté contre la théorie des ondulations lumineuses; car la lumière et la chaleur présentant, sous bien des rapports, une si grande analogie, il semble naturel de les attribuer à des causes semblables, et de fonder leur théories sur les mêmes principes. Ceux de la théorie et de la chaleur peuvent être énoncés avec précision; ils sont renfermés dans ce qui suit.

Dans cette théorie, on attribue les phénomènes à un fluide impondérable, qui réside dans chaque corps en quantité variable et dont les particules se repoussent mutuellement, avec une force qui décroît d'une manière très rapide, quand la distance augmente, et qui devient insensible à toute distance sensible. La quantité de ce fluide, que l'on introduit dans un corps, ou que l'on en fait sortir, n'a rien d'arbitraire, et est mesurable d'après certains effets qu'elle produit; elle ne perd jamais sa puissance répulsive, lors même qu'après avoir été introduite dans ce corps, elle n'en fait pas changer la température, et s'appelle alors de la *chaleur latente*. Chaque molécule d'un corps quelconque est formée d'une matière pondérable et d'une portion de chaleur qui s'y trouve retenue par l'attraction réciproque de ces deux substances; deux molécules voisines s'attirent à raison de l'une de ces deux matières, et se repoussent à cause de l'autre; et dans l'état d'équilibre du corps, les distances de ses molécules sont telles que leurs actions réciproques se détruisent, non pas rigoureusement, mais à très peu près; car, dans la nature, cet état consiste en

des vibrations insensibles des molécules, et n'est pas un repos absolu. Cela étant, il s'ensuit que toutes les actions répulsives, exercées sur le calorique d'une molécule, par celui de toutes les autres molécules comprises dans la sphère d'activité de celle-là, ont une résultante qui n'est pas nulle, et qui varie continuellement en intensité et en direction. Cette force détache aussi continuellement de la molécule sur laquelle elle s'exerce, des particules de chaleur, qui sont ainsi lancées en tous sens, sous forme rayonnante, et ensuite absorbées, plus ou moins rapidement, en vertu de l'attraction de la matière pondérable, par les molécules qu'elles viennent à rencontrer. Dans les gaz, l'absorption est très lente ; elle l'est moins dans les liquides ; et dans l'intérieur des corps solides, on suppose, en général, que le rayonnement ne s'étend qu'à des distances très petites (1). Toutefois, ces distances ne sont point insensibles, et l'on ne doit pas les confondre avec le rayon d'activité, incomparablement moindre, de la répulsion calorifique. De cette émission et de cette absorption incessantes, il résulte un échange continuel de *chaleur rayonnante* entre les molécules de tous les corps, qui subsiste même à égalité de

(1) La chaleur émanée des corps dont la température est très élevée traverse en partie le verre et d'autres corps diaphanes ou non diaphanes. On peut voir sur ce point les mémoires de M. Melloni et le rapport de M. Biot inséré dans le tome XIV de l'Académie des Sciences. A la rencontre d'un corps solide, la chaleur rayonnante est réfléchie sous un angle égal à celui d'incidence dans une proportion qui dépend de cet angle et de l'état de la surface, et qui peut aussi varier avec la direction du plan d'incidence et de réflexion, ce qui constitue la *polarisation* de la chaleur analogue à celle de la lumière.

température, sans la troubler quand elle a lieu, et qui finit toujours par la produire, lorsque cette égalité n'existait pas primitivement. Cet échange entre les molécules d'un corps et celles d'un thermomètre, d'une masse insensible par rapport à la sienne, et placé dans son intérieur, a pour effet de dilater ou de contracter l'instrument, jusqu'à ce qu'il soit devenu stationnaire; parvenu à cet état, le thermomètre marque ce qu'on appelle la *température* du corps que l'on considère. Si l'on introduit dans ce corps une nouvelle quantité de chaleur, elle s'y distribue entre toutes ses molécules : ce qui augmente, à distance égale, l'intensité de leur répulsion mutuelle, et par suite, les intervalles qui les séparent, lorsque ce corps a la liberté de se dilater. La force qui détache incessamment des particules de chaleur, de chaque molécule de ce corps, et qui provient de la répulsion calorifique des molécules environnantes, augmente avec cet accroissement du pouvoir répulsif; et d'un autre côté cette force diminue à raison de l'écartement des molécules, duquel il résulte qu'un moindre nombre d'entre elles se trouve compris dans la sphère d'activité de leur répulsion. En général, la cause d'augmentation l'emporte sur l'autre; le rayonnement moléculaire s'accroît en conséquence, et, par conséquent aussi, la température qui en est l'effet, produit sur le thermomètre. Le contraire a lieu, lorsque l'on enlève de la chaleur à un corps. Nous ignorons, dans ce cas, si la diminution de chaleur de ses molécules peut être assez grande pour qu'elles perdent entièrement, malgré leur plus grand rapprochement, la faculté de faire rayonner chacune d'elles : si cet état d'un corps, où il n'y aurait plus ni rayonnement, ni

température, est possible, et qu'il y soit parvenu; ses molécules renfermeraient toujours de la chaleur dont l'action répulsive s'opposerait à leur jonction, et que l'on pourrait de nouveau en faire jaillir sous forme rayonnante, en les rapprochant encore davantage, par une pression sur le corps exercée à sa surface. Les deux causes contraires de l'intensité du rayonnement, savoir, l'augmentation de chaleur des molécules et leur écartement, se balancent dans le passage des corps, de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état de vapeur. Le rayonnement et la température qu'il détermine n'éprouvent alors aucun changement; et la chaleur introduite est une chaleur latente, dont les particules ont néanmoins conservé leur force répulsive. Enfin, pour augmenter d'un degré la température d'un corps, dans un état quelconque, il y faut introduire une quantité de chaleur différente, suivant que ses molécules sont plus ou moins resserrées, et suivant que chacune d'elles retient le calorique avec plus ou moins de force : ce qui empêche aussi plus ou moins l'action des molécules circonvoisines, à nombre égal, de l'en détacher et de produire le rayonnement. De là vient l'inégalité des *chaleurs spécifiques*, soit d'une même matière à différentes densités, soit des corps formés de diverses matières. On conçoit aussi, pour un même corps, l'excès de sa chaleur spécifique, quand il peut se dilater, sur celle qui a lieu à volume constant; pour un corps solide, cet excès doit même être différent, selon que ce corps peut s'étendre également en tous sens, et selon qu'il se dilate librement dans une direction, tandis que ses molécules se rappro-

chent ou demeurent aux mêmes distances, suivant ses autres dimensions.

Parmi les nombreuses conséquences de cette théorie, qui sont le plus propres à le vérifier par leur accord avec l'observation, je citerai seulement la proposition démontrée dans le second chapitre de mon ouvrage, et suivant laquelle le flux de chaleur à travers la surface d'un corps qui s'échauffe ou qui se refroidit dans le vide, a pour expression un produit de deux facteurs, dont l'un est le même pour tous les corps et ne dépend que de la température, et dont l'autre varie avec la matière de chaque corps et l'état de sa surface : résultat qu'il serait, je crois, très difficile d'expliquer dans la théorie des vibrations, et qui coïncide avec la loi générale que MM. Dulong et Petit ont conclue de leurs expériences, qui leur ont fait connaître en outre la forme du premier facteur en fonction de la température.

Il y a aussi une déduction des théories de l'émission de la chaleur et de la lumière, qui s'accorde avec l'expérience et qui ne semble pas avoir été remarquée. Si l'on admet, ce qui paraît naturel, que la répulsion de la chaleur s'exerce non seulement sur cette matière elle-même, mais aussi sur la lumière; l'effet de la quantité de chaleur contenue dans les molécules d'un corps diaphane, sera de diminuer, à égalité de distance, leur attraction sur les rayons lumineux qui les traversent, et par conséquent la réfraction qu'ils y subissent; d'où l'on conclut que si le corps est d'abord liquide, et qu'on le réduise en vapeur par l'addition d'une quantité considérable de chaleur, le rapport de la force réfractive de la vapeur à celle du liquide, devra être moindre que celui

de leurs densités. C'est, en effet, ce que MM. Arago et Petit ont constaté sur les vapeurs de différens liquides (1), et dont il ne serait pas non plus facile de rendre raison, dans les théories des ondulations lumineuses et calorifiques.

NOTE RELATIVE AU MÉMOIRE PRÉCÉDENT.

Note A.

La quantité de chaleur provenant du rayonnement de l'atmosphère, qui parvient à la surface de la terre et qui la traverse, s'ajoute à la chaleur solaire, et influe sur la température de la terre à une profondeur donnée. Les variations diurnes et annuelles qu'elle y produit se distinguent des inégalités dues à la chaleur solaire, par leurs amplitudes et par les époques de leurs *maxima*; à la distance de la surface du globe où il ne subsiste que les inégalités dont la période comprend l'année entière, il peut donc exister deux inégalités de cette espèce : l'une provenant de la chaleur solaire et l'autre de la chaleur atmosphérique. Or, à sept ou huit mètres de profondeur, on n'observe qu'une seule inégalité annuelle, c'est-à-dire un seul *maximum* et un seul *minimum* de température pendant l'année ; l'une des deux inégalités possibles a donc une amplitude insensible, et l'on ne peut pas douter que ce ne soit celle qui proviendrait de la chaleur atmosphérique. J'ai donc pu n'avoir point égard à cette source de chaleur dans le calcul des inégalités diurnes et annuelles de la température du globe. Je n'ai pas non plus tenu compte, dans ce calcul, des variations de tem-

(1) Annales de Chimie et de Physique, tome 1er.

pérature de la couche d'air en contact immédiat avec le sol, parce que les variations correspondantes qu'elles doivent produire dans les températures des points de la terre, sont encore plus faibles que celles qui seraient dues à l'absorption d'une partie de la chaleur rayonnante de l'atmosphère ; et, en effet, l'air étant un fluide de peu de densité, son pouvoir refroidissant est fort peu considérable, tandis qu'au contraire le pouvoir absorbant de la terre est très grand, en général, à raison de l'état de sa superficie. En ayant donc seulement égard aux variations de la chaleur solaire, pendant le jour et pendant l'année, les formules que j'ai obtenues, pour exprimer les lois de la température du globe près de sa surface, se sont accordées d'une manière satisfaisante avec les observations que j'ai pu me procurer. Toutefois, l'échange de la chaleur rayonnante entre la terre et les couches atmosphériques, influe sur la partie constante de cette température, c'est-à-dire sur la température moyenne à une profondeur donnée, et son effet est de la diminuer, comme on le verra dans la suite de ce Mémoire.

Les variations de chaleur que l'atmosphère éprouve, et qui n'affectent pas sensiblement les températures des points de la terre, sont au contraire très sensibles dans la température que marque un thermomètre exposé à l'air, à quelques mètres au dessus du sol. Pour se rendre raison de cette différence, il faut observer que c'est dans la partie inférieure de l'atmosphère que ces variations sont les plus considérables, et que la densité du fluide est aussi la plus grande ; or, l'expression de la quantité de chaleur rayonnante que l'atmosphère envoie, suivant une direction donnée, à un

élément quelconque de surface, a pour facteur le cosinus de l'angle compris entre cette direction et la normale; toutes choses d'ailleurs égales, la quantité de chaleur atmosphérique qui parvient, dans toutes les directions, à un élément de la surface de la terre, doit donc être beaucoup moindre et beaucoup moins variable que celle qui est reçue par un élément de la surface thermométrique, éloigné du point où la normale est verticale; car, à raison du facteur dont il s'agit, ce sont les quantités de chaleur incidentes suivant les directions où l'épaisseur et la densité de l'atmosphère sont les plus grandes et où la température éprouve les plus grandes variations qui sont affaiblies dans le plus grand rapport à l'égard de la terre et dans le plus petit relativement au thermomètre; par conséquent, si l'on considère sur la surface de la terre une portion égale à toute la surface de l'instrument, et si l'on suppose que le pouvoir absorbant soit le même pour les deux surfaces, les quantités de chaleur atmosphérique qui pénétreront, dans un temps donné, à travers l'une ou l'autre, seront aussi beaucoup moindres et beaucoup moins variables pour la terre que pour le thermomètre.

Faits pour servir à l'Histoire de l'Acide Gallique;

Par M. Robiquet.

En juin dernier, j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie de quelques produits nouveaux fournis par l'acide gallique, et j'ai annoncé à cette même époque que je publierais plus tard une suite d'observations sur le même

sujet. Je viens aujourd'hui remplir une partie de la tâche que je m'étais imposée, en présentant un premier article contenant quelques faits relatifs à la question de la préexistence de cet acide dans la noix de galle. J'ai tâché de rendre cette notice aussi succincte que possible.

Avant que M. Pelouze eût publié son beau travail sur le tannin et l'acide gallique, on admettait généralement que cet acide était tout formé dans la noix de galle, et l'on était assez éloigné de supposer, comme l'a établi ce jeune savant, que l'acide gallique n'était qu'un dérivé du tannin. Ayant déjà démontré moi-même la non-préexistence de certains principes organiques qu'on avait cru tout formés, j'aurais dû sans doute être moins étonné que tout autre de ce résultat remarquable. Cependant, je dois l'avouer, j'eus besoin, pour y ajouter foi, de voir par moi-même cette transformation nouvelle, et de m'assurer si réellement elle ne s'opérait que sous la condition d'une absorption d'oxigène et d'une production d'acide carbonique. Cette difficulté que j'éprouvais à me débarrasser de l'ancienne manière de voir, tenait non seulement à ce que je savais que certaines substances végétales qui contiennent fort peu de tannin, fournissent cependant beaucoup d'acide gallique; telles sont les graines de *mango*, qui, selon M. Avequin (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII), en donnent 2 onces 2 gros par livre, à l'aide d'une simple macération dans l'eau immédiatement évaporée en consistance convenable; mais cette difficulté résultait aussi de ce que j'avais par devers moi quelques observations pratiques qui ne s'accordaient nullement avec la nouvelle explication donnée. Ainsi, depuis plusieurs années, j'avais cessé de préparer l'acide

gallique par le pourrissage, et au lieu d'abandonner les macérations de noix de galle au contact de l'air, je les renfermais soigneusement dans des vases bien bouchés, parce que j'avais remarqué que l'acide ainsi produit n'était pas aussi coloré ou du moins plus facile à blanchir, et cependant je ne m'étais pas aperçu que cette privation du contact de l'air eût amené une grande diminution dans le produit de cette opération. Toutefois comme je craignais de n'avoir pas pris assez de précautions pour prévenir tout accès de l'air, je répétai cette expérience plusieurs fois et avec tout le soin possible, afin de savoir positivement à quoi m'en tenir sur ce point.

Des expériences que j'ai faites, il résulte que l'acide gallique, soit qu'il préexiste ou non dans la noix de galle, s'en sépare en très grande proportion, indépendamment de tout contact avec l'air ou l'oxigène, et sans que la réaction, s'il s'en opère une, donne naissance à des gaz. Cela posé, peut-on en inférer que ce n'est pas le tannin qui donne naissance à l'acide gallique? Non, sans doute; car il a été bien établi par M. Pelouze que ce corps, mis à l'état de pureté, en contact direct, et sous certaines conditions avec l'oxigène, se transforme en tout ou partie en acide gallique. Je dirai seulement que cette réaction n'est pas aussi subite qu'on pourrait le croire. En effet, le résultat d'expériences que j'ai entreprises pour éclaircir ce point, montre qu'en huit mois de temps, et avec un concours de circonstances favorables, la moitié seulement du tannin s'était convertie en acide gallique, tandis qu'avec la noix de galle, même entière, un mois suffit quand on opère dans la belle saison, pour que la réaction soit complète, et, chose remarquable, c'est que

traîner conviction. Si cependant on voulait encore de nouvelles preuves, je dirais que Braconnot porte à 20 au plus la proportion d'acide gallique fourni par 100 parties de noix de galle soumises au pourrissage, et que M. Pelouze élève à 40 pour 100 le tannin pur contenu dans la noix de galle. Il reste donc bien démontré que dans la transformation du tannin en acide gallique, il y a une perte de 50 pour 100, tandis que, d'après la théorie actuelle, elle ne devrait pas excéder 10 pour 100.

Un des résultats saillans de ces expériences, c'est la grande disproportion qui existe entre le temps nécessaire pour pouvoir transformer le tannin pur en acide gallique et celui qu'exige la noix de galle, même entière ; car, dans ce dernier cas, un mois suffit lorsqu'on opère dans la belle saison, pour que la réaction soit complète. Il faut donc qu'il y ait dans la noix de galle d'autres principes qui facilitent cette réaction et servent, pour ainsi dire, de ferment. Je croirais volontiers que l'espèce de gomme ou plutôt de mucilage, qu'on retire par l'eau du résidu de la noix de galle épuisé par l'éther, remplit cette fonction. On sait en effet, d'après les expériences de M. Pelouze, que ce résidu, qui ne fournit aucune portion d'acide gallique par le pourrissage, se moisit avec une promptitude étonnante, quand on l'humecte d'une proportion convenable d'eau et qu'on l'abandonne au contact de l'air.

On pourrait peut-être s'imaginer que si l'on éprouve autant de difficulté à convertir le tannin pur en acide gallique, cela doit tenir à quelques modifications que son traitement par l'éther lui aurait fait subir : modifications qui sont telles, par exemple, qu'une fois séparé de l'éther il ne peut plus s'y dissoudre, ou en quantité mi-

nime (*a*); mais la preuve qu'il n'en est pas ainsi, c'est qu'en partant de l'idée admise par M. Pelouze, que le tannin est de tous les corps contenus dans la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, j'ai traité de la noix de galle pulvérisée par de très petites quantités d'eau froide, et j'en ai retiré, par forte expression, une solution très visqueuse et d'une excessive astringence. Je devais donc la considérer comme une dissolution de tannin presque pure, et cependant cette dissolution, même assez étendue d'eau, se conserve presque indéfiniment. Ceci me rappelle une expérience entreprise dans un but différent et qui offre quelque chose d'assez remarquable. J'avais traité successivement une même quantité de noix de galle pulvérisée, par des poids égaux d'eau froide, et j'ai renfermé séparément chacune des quatre macérations dans des flacons qui en étaient entièrement remplis; j'ai ensuite abandonné à une réaction spontanée pendant un temps fort long, et voici ce que j'ai observé. La première, c'est-à-dire celle qui contenait le plus de tannin, n'a subi aucun changement apparent; après quelques mois il s'est formé dans la deuxième un léger dépôt; la troisième contenait un gros bloc d'acide gallique bien cristallisé, et enfin dans la quatrième un dépôt à peine sensible d'acide pulvérulent. Je commencerai par faire remarquer que ceci rend parfaitement compte de la discordance apparente qui règne entre l'un des principaux résultats de cette notice et celui dès long-temps obtenu par M. Chevreul, savoir, que l'infusion de noix de galle, renfermée dans des flacons hermétiquement bouchés, se conserve indéfiniment; tandis que j'établis au contraire que de l'acide gallique s'y dépose en quan-

tité très notable. Cette différence dépend évidemment de la proportion d'eau employée de part et d'autre, et peut-être aussi de la température ; car, si l'on opère à froid et avec une petite proportion d'eau, on ne dissoudra guère que le tannin qui, toutes les fois que la dissolution est un peu concentrée et à l'abri du contact de l'air, se conserve indéfiniment ; mais si la quantité d'eau est assez considérable, non seulement pour entraîner les autres principes solubles de la noix de galle, mais encore pour délayer davantage le tannin, c'est alors qu'il y a production d'acide gallique.

Une autre observation à faire sur la dernière expérience citée, c'est qu'elle tend, si je ne me trompe, à faire présumer que l'acide gallique qui se sépare dans les macérations aqueuses y préexiste ; mais il faudrait aussi, d'après les expériences citées plus haut, qu'il y préexistât en grande proportion : ce qui ne saurait s'accorder, il faut se hâter de le dire, avec les expériences non moins positives de M. Pelouze, savoir, que dans le traitement de la noix de galle par l'éther anhydre, on ne trouve que fort peu d'acide gallique. En effet, si l'on commence ce traitement par de l'éther anhydre, on n'obtient pour résidu de l'évaporation qu'un peu de chlorophylle, une quantité infiniment petite de tannin et quelques légères ramifications d'acide gallique. Si à l'éther anhydre on en fait succéder d'hydraté, alors se forment, comme le décrit M. Pelouze, si toutefois les conditions de température sont favorables, deux couches, l'une plus dense et moins colorée, qui contient du tannin dissous dans un mélange d'eau et d'éther, l'autre plus abondante et plus légère, qui ne renferme qu'une petite quantité

de tannin, fort peu d'acide gallique, et encore une certaine proportion de chlorophylle; et cependant, si l'on suppose que la noix de galle ait été complétement épuisée par l'éther, le résidu ne fournit, soit par le pourrissage, soit par toute autre méthode, aucune portion d'acide gallique, mais seulement une espèce de gomme ou de mucilage qui se moisit avec une grande promptitude, et qui se transforme en acide oxalique par l'acide nitrique. C'est en se fondant sur ces résultats bien précis que M. Pelouze a établi que si de l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, ce ne pouvait être qu'en quantité minime. Je sais que la noix de galle, comme beaucoup d'autres productions organiques, peut varier de composition et se modifier sous certaines influences; mais cela ne saurait être vrai que dans des limites très restreintes. Car j'ai traité un grand nombre de fois de la noix de galle pour en extraire le tannin, et presque à chaque fois j'ai opéré sur des échantillons différens; néanmoins, j'ai toujours obtenu à très peu près les mêmes résultats, soit dans l'extraction du tannin par l'éther, soit dans le traitement par l'eau, pour l'obtention de l'acide gallique. Ainsi, dans un cas, absence presque totale d'acide gallique; dans l'autre, séparation d'une forte proportion de cet acide, indépendamment de tout contact avec l'air.

On a vu, par une des expériences citées plus haut, qu'en vases clos, les premiers lavages de la noix de galle ne donnaient, même après un temps très long, que peu ou point d'acide gallique. J'ai été curieux de voir jusqu'à quel point la soustraction de ces premiers lavages influerait sur le produit total de l'acide gallique obtenu dans le pourrissage. J'ai fait en conséquence trois mélanges

semblables, composés chacun d'un kilogramme de noix de galle concassée et deux litres d'eau pure; après 24 heures de macération, deux de ces mélanges ont été jetés sur une toile et soumis à une forte pression. Chaque marc a été de nouveau délayé dans deux litres d'eau, et le lendemain on a répété la même opération sur l'un de ces deux derniers seulement; en telle sorte que de ces trois kilogrammes de noix de galle, l'un était resté intact avec sa première macération, le deuxième avait subi un premier lavage et le troisième deux. Chacun de ces mélanges a été ensuite abandonné au pourrissage et après un temps suffisant, c'est-à-dire lorsque la pâte a eu perdu presque toute son astringence, et qu'elle n'avait plus qu'une légère saveur styptique avec arrière-goût sucré. Alors les trois mélanges furent semblablement lessivés, et le produit en acide gallique fut d'autant plus abondant que la noix de galle avait subi moins de lavages : ce qui est tout-à-fait conforme à l'idée que le tannin est indispensable à la formation de l'acide gallique; mais il n'en reste pas moins démontré que cette formation ou élimination, si on le veut, peut se faire indépendamment de tout concours de l'oxigène extérieur; et peut-être serait-il permis, d'après ce qui précède, de conserver quelques doutes sur l'existence du tannin comme corps simple. Il me semble du moins qu'on serait autorisé à le supposer, 1° par le peu d'acide gallique qu'on en retire sous l'influence de l'oxigène et de l'eau; 2° par l'obtention directe de l'acide pyrogallique, dans la distillation sèche du tannin, et si on le veut encore par son inaptitude à la cristallisation. Car il est bien peu de produits immédiats réel-

lement purs, dont les molécules ne se groupent pas symétriquement.

Partant de l'idée anciennement émise par M. Chevreul, que le tannin pourrait bien être un composé dont l'acide gallique serait un des élémens, j'ai cherché à m'assurer théoriquement si cette hypothèse pouvait acquérir quelque probabilité, et voici où j'ai été conduit : M. Pelouze avait déduit de son analyse du tannin la formule $C^{18}H^{18}O^{12}$. Plus tard, M. Liebig ayant remarqué que cette analyse s'accordait mieux avec $C^{18}H^{16}O^{12}$, a préféré cette formule comme se prêtant plus facilement à la transformation du tannin en acide gallique. Néanmoins, M. Pelouze a conservé la formule première, et j'en ai fait usage aussi, comme s'accommodant mieux au nouveau point de vue d'où je partais. Or, cette formule $C^{18}H^{18}O^{12} = 2(C^7H^6O^5 + H^2O) + H^2C^4$, c'est-à-dire à 2 atomes d'acide gallique cristallisé, plus 1 atome d'un hydrogène carboné de même composition que la benzine.

La formule adoptée par M. Liebig se prêterait également bien à d'autres transformations. Ainsi, l'on trouve que trois atomes de tannin $3(C^{18}H^{16}O^{12}) = C^{54}H^{48}O^{36} = 6(C^7H^6O^3) + 2(C^6H^6O^5)$, c'est-à-dire équivalent à 6 atomes acide gallique, plus 2 atomes acide pyrogallique sec ; ou mieux encore en admettant que le tannin puisse absorber 1 atome d'eau, il en résulterait de l'acide gallique et de l'acide acétique. En effet, $C^{18}H^{16}O^{12} + OH^2 = 2(C^7H^6O^5) + C^4H^6O^3$, c'est-à-dire que 1 atome de tannin plus 1 atome d'eau peuvent être représentés par 2 atom. d'acide gallique et 1 atom. d'acide acétique.

Je ne sais jusqu'à quel point ces diverses prévisions pourront se vérifier par l'expérience ; mais ces nouvelles

vues me serviront de point de départ pour faire quelques autres essais qui, peut-être, conduiront à des résultats curieux.

De l'action de la chaleur sur l'acide gallique, et réflexions sur les acides pyrogénés.

Braconnot est le premier qui ait reconnu que l'acide gallique subissait, par la chaleur, une modification telle, que l'acide sublimé devait être considéré comme un produit tout-à-fait distinct de l'acide ordinaire, et il le désigna sous le nom d'*acide pyrogallique*. M. Pelouze examina de plus près cette réaction, et il en donna une explication bien précise qu'il résuma dans les termes suivans :

« Lorsqu'on chauffe, dit M. Pelouze (1), l'acide « gallique à 215°, il se transforme entièrement en acide « carbonique et en acide pyrogallique purs, et quand on « le soumet à la température de 250°, il forme encore de « l'acide carbonique pur; mais au lieu d'acide sublimé, « *dont il ne se produit pas la plus légère quantité*, on « voit apparaître de l'eau qui ruisselle le long des parois « de la cornue, et il reste de l'acide métagallique dans « le fond du vase.

« Ces transformations, ajoute M. Pelouze, sont aussi « nettes que les équations qui les représentent

1° A 215° $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + C^6 H^6 O^3$;
2° A 250° $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + H^2 O + C^6 H^4 O^2$.

« Les phénomènes, dit encore M. Pelouze, que mani-

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LIV, p. 253.

« feste l'acide gallique, sont donc exactement du même
« ordre que ceux que présente l'acide méconique, lors-
« qu'on le soumet, comme le premier, à l'influence d'une
« température modérée. »

Rien de plus séduisant qu'un accord si complet des faits avec la théorie, surtout quand il s'agit d'un agent aussi difficile à gouverner que le calorique. Tant de causes, en effet, s'opposent à son uniforme distribution, qu'il est bien rare d'obtenir cette régularité d'action annoncée par l'auteur : aussi ai-je apporté le plus grand soin à répéter cette expérience; mais je dois avouer que je n'ai pas été assez heureux pour obtenir le même succès, bien que je me sois appliqué à en varier les données à l'infini. Ainsi j'ai chauffé ou lentement ou vivement; tantôt la cornue plongeait entièrement dans le bain d'huile, tantôt une partie seulement s'y trouvait baignée. Parfois, j'ai maintenu successivement la température stationnaire pendant plusieurs heures à 200°, puis à 210°, à 220°, à 230°, etc.; et de quelque manière que je m'y sois pris, je n'ai pu scinder l'action de la chaleur en deux périodes distinctes, comme le dit M. Pelouze, et ainsi que cela arrive si nettement pour les acides méconiques.

On conçoit que comme fabricant j'étais particulièrement intéressé à produire la plus grande proportion d'acide pyrogallique, pour une quantité donnée d'acide gallique : aussi ai-je employé tous mes moyens à obtenir le moins de résidu possible; mais, malgré tous mes soins, je n'ai pu atteindre au dessus de 20 p. 100, et jamais non plus il ne m'a été possible de sublimer au dessus de 50 pour 100 d'acide pyrogéné, et chose qui étonnera peut-être d'après ce qui a été dit, c'est que ce n'était point par une application ménagée du feu que j'arrivais à ce maxi-

mum, mais bien au contraire en menant la distillation très rapidement, c'est-à-dire en brusquant l'élévation de température et enveloppant immédiatement, mais à distance, la cornue de charbons ardens. Il est vrai qu'alors l'acide pyrogallique ne se sublime plus au dôme ou dans le col de la cornue en belles écailles blanches; mais il s'écoule au loin à l'état liquide et se fige dans le récipient. Seulement, il est accompagné dans ce cas d'une matière colorante rouge, dont j'ai fait mention ailleurs, et qui, à raison de son insolubilité dans l'eau, peut être facilement éliminée. Il est également aisé d'en obtenir la purification, à l'aide d'une nouvelle sublimation rapide.

Ainsi, je crois pouvoir affirmer que l'action de la chaleur sur les acides méconique et gallique n'est réellement comparable qu'en ce qu'il y a de part et d'autre de l'acide carbonique et un acide pyrogéné de produits; mais du reste la marche des deux distillations modérées diffère essentiellement, puisque dans un cas il y a deux périodes bien distinctes, tandis que dans l'autre la réaction est continue.

La nature du résidu de la distillation de l'acide gallique varie beaucoup plus qu'on ne le pense, selon l'intensité et la durée de la chaleur produite. Je vais entrer dans quelques détails à cet égard.

Lorsqu'on n'élève pas la température à plus de 210°, il se dégage fort peu d'acide carbonique et à peine recueille-t-on quelques paillettes d'acide pyrogallique. Si après avoir maintenu plusieurs heures la température à ce degré, on laisse refroidir, on trouve l'acide gallique aggloméré en une seule masse grisâtre sonore et assez poreuse. Cette masse se délite facilement dans l'eau; mais bientôt elle en absorbe une partie et se solidifie

avec elle. Si l'eau est en excès, une portion notable de ce produit se dissout même à froid et cette solution est légèrement astringente. Tout se dissout dans l'eau bouillante, et l'on obtient par ce refroidissement une belle cristallisation d'acide gallique, mais un peu rougeâtre.

Lorsqu'on élève la température de 225 à 230°, l'acide entre en fusion, on le voit bouillonner dans la cornue, et si après l'avoir maintenu à ce degré pendant deux ou trois heures on arrête l'opération, on trouve pour résidu une masse noirâtre brillante, presque entièrement soluble dans une petite quantité d'eau froide. Cette solution étant filtrée est d'un brun rougeâtre, d'une saveur analogue à celle du cachou, et, chose remarquable, elle précipite abondamment la gélatine dissoute. J'ai été amené à fractionner ainsi cette distillation pour vérifier une prévision de Liebig qui dit, dans le t. LVII des *Ann. de Chim. et de Phys.* : « qu'en dernière analyse, l'acide gallique pouvait être considéré comme « formé de quatre atomes d'acide carbonique et quatre « atomes d'acide pyrogallique; de telle sorte que si « l'on pouvait parvenir à enlever à l'acide gallique le « quart de son acide carbonique, on devrait retomber « sur le tannin. » Quoique ce raisonnement ne me parût que spécieux, j'étais bien aise de voir ce qui résulterait de cette soustraction d'une portion de l'acide carbonique, et je n'ai pas été peu étonné de retrouver là une matière tannante. Je dis une matière tannante, car elle n'a du tannin que la saveur astringente et la propriété de précipiter la gélatine animale : elle ne forme point de combinaisons insolubles avec les bases organiques, etc. Déjà Berzélius avait signalé ce résultat et je l'ignorais

lorsque j'ai fait mon expérience ; mais il ne l'a cité qu'
comme une preuve que l'acide gallique le mieux purifié
contenait encore du tannin et qu'il ne fallait rien moins
que la distillation pour l'en débarrasser complétement,
tandis qu'il est bien évident que cette matière tannante
est produite par la réaction même de la chaleur.

A une température un peu plus avancée encore, une portion notable du résidu demeure insoluble dans l'eau et se dissout très bien dans les alcalis : c'est l'acide métagallique de M. Pelouze.

Enfin le résidu qu'on obtient par une distillation brusque et à feu nu, n'est que du charbon, comme il était aisé de le prévoir.

Je demanderai la permission, puisque l'occasion s'en présente, d'insister un peu sur les acides pyrogénés et de rapporter quelques idées qui se sont offertes à mon esprit, en me livrant à ce genre de recherches.

Je sais qu'on se rend facilement compte de ces nombreuses modifications, en disant que si l'opération n'offre pas toujours cette régularité et cette simplicité de produits annoncées par les formules, cela tient à l'inégale répartition de la chaleur qui, s'accumulant plus en certains points que dans quelques autres, détermine une décomposition plus avancée et donne par conséquent naissance à de nouveaux produits ; mais je sais aussi qu'en tenant un pareil langage on n'est pas toujours dans le vrai, et je crains bien qu'on ne se laisse plutôt entraîner par la séduisante simplicité des formules que guider par la réalité des faits. Ici, par exemple, bien qu'il soit démontré par l'analyse que l'acide pyrogallique ne diffère de l'acide gallique que par 1 atome d'acide carbonique,

n'en est pas moins certain que ce ne sont pas les seuls produits fournis par la distillation sèche de l'acide gallique, quelque modérée, quelque régulière qu'elle soit. Au moins, je n'ai jamais pu approcher de la simplicité de ces résultats. J'ai toujours observé qu'il se dégageait de l'eau, quoiqu'en petite quantité, à toutes les époques de la distillation; j'ai toujours vu aussi que la matière tannante dont j'ai fait mention, et qui, je crois bien, est elle-même un produit complexe, se forme conjointement avec l'acide pyrogallique, et ce n'est pas, comme on pourrait le supposer, le résultat d'une réaction partielle et plus avancée de la chaleur; mais bien au contraire une action coïncidente ou même antécédente. On peut facilement s'en convaincre en arrêtant l'opération au point convenable, c'est-à-dire alors qu'il n'y a encore qu'une quantité minime d'acide pyrogallique de produite; car on trouve, dès cette époque, que l'acide gallique a déjà complétement changé de nature, puisque le résidu se dissout entièrement dans une petite quantité d'eau froide, qu'il est coloré en rouge brun, qu'il ne cristallise plus qu'en petits grains sans formes régulières, et que la solution a la propriété de précipiter la gélatine, tandis que si on eût poursuivi la distillation, on serait arrivé à une production plus considérable d'acide pyrogallique, d'eau et d'acide carbonique, puis à un résidu insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis; et tout cela sans outre-passer la température de 250°.

Ainsi, je ne pense pas qu'on puisse admettre que la décomposition soit aussi simple, aussi nette qu'on le prétend; et, selon moi, il se forme, non pas accidentellement, mais nécessairement d'autres produits que ceux

indiqués par les formules. De ce qu'un atome d'acide gallique est exactement représenté par un atome d'acide carbonique, plus un atome d'acide pyrogallique, on n'est pas plus autorisé, à mon avis, à en conclure que ces deux produits seraient les seuls à se former, si l'opération était bien conduite, qu'on ne le serait à admettre, dans la même supposition, que la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque ne devrait fournir que de l'eau et de l'oxamide, puisque ces deux corps réunis représentent l'oxalate primitif, attendu qu'il est notoire que dans cette distillation on ne saurait éviter la production de carbonate d'ammoniaque.

De tout temps les chimistes se sont beaucoup occupés de l'action de la chaleur sur les produits organiques ; mais ce n'est que depuis quelques années qu'on a cherché à en mieux apprécier les effets. Je crois avoir été un des premiers à en faire sentir la nécessité ; voici du moins comment je m'exprimais en 1822, dans le *Dictionnaire de Technologie*, article *Bain-Marie* : « Jusqu'à présent, disais-je, « on n'a pas fait assez d'attention à la nécessité de ren- « dre bien constante la température des corps sur les- « quels on veut étudier l'action de la chaleur : on serait « tout étonné de la grande différence que cette régula- « rité apporte dans les résultats : » et j'en citais un exemple.

Plus tard, j'ai fait voir, en étudiant l'acide méconique, qu'une simple solution dans l'eau de cet acide remarquable, éprouvait, même avant le point de l'ébullition, une réaction telle, qu'il y avait production de deux composés distincts, savoir, de l'acide carbonique d'une part, et de l'autre d'un acide nouveau auquel on donna le

nom de *métaméconique*, acide qui différait essentiellement du premier. Je démontrai aussi que la même métamorphose pouvait s'opérer sans le concours de l'eau, mais à une température bien supérieure et jamais moindre de 220°. Je fis remarquer encore que si cette température était maintenue constante, la réaction cessait entièrement au bout d'un certain temps et qu'il y avait là une intermittence pendant laquelle les élémens du nouveau produit résistaient parfaitement à l'action divellente du calorique; mais que cette résistance avait sa limite dans une étendue de l'échelle qui n'allait pas au delà de 30° et que si l'on élevait progressivement la température du bain-marie jusqu'à 250° environ, une nouvelle réaction se manifestait par une émission considérable d'acide carbonique et par la volatilisation d'un nouveau composé presque neutre et d'une grande solubilité, c'est-à-dire possédant des caractères tout-à-fait différens de l'acide produit dans la première période. Je regardais ce fait comme le premier de ce genre qui eût été nettement articulé et je le croyais assez important pour mériter de fixer l'attention. Il passa cependant presque inaperçu. Ce fut ma faute, sans doute : je l'avais probablement mal présenté. Quoi qu'il en soit, un de nos plus jeunes et de nos plus habiles chimistes eut occasion, un peu plus tard, en étudiant l'acide gallique, de faire des observations analogues, et de nouveaux exemples étant venus s'ajouter aux précédens, il crut pouvoir en déduire une loi générale portant :

« Qu'un acide pyrogéné quelconque, plus une certaine « quantité d'eau et d'acide carbonique, ou l'un seule« ment de ces deux composés binaires représente tou-

« jours la composition de l'acide qui l'a produit. »

Je ne sais jusqu'à quel point cette loi, qui ne me paraît pas devoir être spéciale aux acides, recevra, dans toute sa généralité, la sanction de l'expérience; mais ce que je crois pouvoir affirmer dès à présent, c'est que les produits qu'on appelle *acides pyrogénés*, ne sauraient être tous classés dans la même série de composés : car il en est plusieurs qui me paraissent devoir être rangés parmi les corps nommés *indifférens*, et qui, examinés sous ce nouveau point de vue, changeront probablement l'ordre de nos idées à cet égard.

M. Dumas a émis sur ce point une opinion qu'il ne fait connaître que pour la combattre, et qui, cependant, me paraît mériter attention. « Quand on voit se dégager, « dit M. Dumas (1), de l'eau ou de l'acide carbonique « avec tant de facilité, du sein d'une matière organique « qui se change en une autre parfaitement pure, on est « tenté de croire que cette eau ou cet acide préexistaient « et qu'ils ont été séparés par la chaleur. Je ne pense pas, « ajoute M. Dumas, qu'il en soit ainsi, et je crois au « contraire que ces corps proviennent de l'action réci- « proque de deux composés préexistans dans la matière « qui ont agi l'un sur l'autre, à la façon de l'acide oxa- « lique et de l'ammoniaque, dans la production de l'oxa- « mide.

« En effet, si par exemple on peut dire, continue « M. Dumas, en faveur de la préexistence de l'acide « carbonique, que l'acique méconique, en perdant un « atome d'acide carbonique, perd précisément la moitié

(1) Traité de Chimie, t. V, p. 111.

« de sa capacité de saturation, on trouve dans la même « série une preuve de la nullité de cet argument. En « perdant deux atomes d'acide carbonique, l'acide méco- « nique devrait fournir un corps neutre ou moins acide « que le précédent; au contraire, il fournit un acide deux « fois plus énergique. »

M. Dumas a sans doute eu de bonnes raisons pour s'exprimer ainsi ; mais je dois avouer qu'en étudiant cet acide, je m'en étais formé une idée bien différente. On en jugera par le passage suivant, extrait du Mémoire où j'ai consigné mes observations (1).

« La capacité de saturation de cet acide (l'acide pyro- « méconique), déduite de son analyse et de la composi- « tion du pyroméconate de plomb, a été trouvée assez « forte, bien qu'inférieure à celle des deux autres. Ce- « pendant, si l'on sature des poids égaux de ces trois « acides par une même solution alcaline, on trouve « une prodigieuse différence entre les quantités d'alcali « absorbées. L'acide pyrogéné n'exige guère que le cin- « quième des deux autres pour manifester une réaction « alcaline; et chose fort étrange, c'est que les cristaux « qui se forment dans cette liqueur alcaline, sont de l'a- « cide presque pur. Il semblerait que ces deux corps « ne peuvent se combiner par leur contact, du moins à « la température ordinaire. »

Plus loin, je dis en outre : « Lorsqu'on voit ainsi une « série de corps qui semblent dériver les uns des autres, « la première idée qui s'offre à l'esprit, c'est que ces

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LI, p. 256.

« corps ont un type commun qui se trouve plus ou moins
« modifié par des matières étrangères : mais s'il en était
« ainsi pour le cas qui nous occupe, la capacité de satu-
« ration irait toujours croissant à mesure qu'on appro-
« cherait davantage de la pureté : et à ce compte notre
« acide pyrogéné devrait l'emporter sur les deux autres ;
« et c'est précisément le contraire qui arrive. Cependant
« si nous observons que ces trois acides méconiques
« conservent, au milieu de toutes ces perturbations, une
« propriété qui est comme le type de la famille, il nous
« faudra bien admettre l'existence d'un radical inamo-
« vible qui porte son caractère essentiel partout. »

On voit donc que j'admettais alors et contrairement aux idées de l'époque, la préexistence dans les acides méconiques d'une sorte de radical, non susceptible d'entrer en combinaison avec les alcalis ; et je dois ajouter que ne pouvant concilier cela avec la légère acidité du produit pyrogéné, j'étais tout disposé à attribuer celle-ci à un acide étranger, à l'acide acétique, par exemple, que je savais se former en même temps. Aussi, avais-je annoncé que je me proposais d'étudier de nouveau l'acide pyroméconique sous ce rapport, et il n'a fallu rien moins que l'impossibilité de me procurer ce produit pour différer cet examen. Quant à la capacité de saturation déduite du pyroméconate de plomb, on connaît toute la difficulté qu'on éprouve à obtenir ces sortes de combinaisons dans un état de pureté absolue, et combien il est facile de se tromper à cet égard.

Ce que j'ai dit de l'indifférence de l'acide pyroméconique, sera, à mon sens, plus facile encore à admettre pour l'acide pyrogallique ; car celui-ci, dès sa première

obtention, n'affecte pas sensiblement le tournesol, et Berzélius l'a reconnu dès long-temps.

J'ai cherché à établir comparativement la quantité de potasse nécessaire pour saturer des poids égaux d'acide gallique et d'acide pyrogallique : celui-ci avait été purifié par une deuxième sublimation; j'ai pris 1 gramme de chacun d'eux, que j'ai fait dissoudre dans des volumes égaux d'eau pure. L'acide gallique a exigé 4,51 de la solution alcaline pour sa complète saturation; l'autre a ramené le tournesol au bleu, dès la première goutte de potasse. Ainsi, il me paraît assez évident que la conséquence à laquelle M. Dumas arrive, dans l'hypothèse où l'acide carbonique pourrait être considéré comme préexistant, loin d'être démentie par les faits, se trouverait au contraire fortement appuyée par eux; et puisqu'on veut que beaucoup de produits, que nous avons tout lieu de supposer parfaitement anhydres, en raison de leur grande stabilité à des températures élevées; puisqu'on veut, dis-je, que ces corps contiennent néanmoins de l'eau toute formée, dont ils ne peuvent s'isoler qu'en se combinant avec certains corps, on ne devrait pas trouver plus de difficulté à admettre que l'acide carbonique, ou ses élémens, devient la source de leur acidité, puisque leur capacité de saturation diminue à mesure qu'on l'élimine : c'est un fait que j'ai eu occasion de vérifier pour quelques autres acides organiques, et particulièrement pour l'acide tartrique. En effet, si l'on chauffe cet acide, assez seulement pour obtenir ce que Braconnot a nommé l'acide *acide tartrique modifié*, on trouve que celui-ci, comparé à l'acide primitif, a déjà perdu un tiers environ de sa force saturante.

On pourrait donc, jusqu'à un certain point, considérer ces acides comme étant des espèces de carbonates dont les prétendus acides pyrogénés seraient les bases, et en partant de ce même point de vue, l'oléone, la margarone, la stéarone, l'acétone, la succinone, etc., formeraient les bases de leurs acides respectifs dont l'acidité ressortirait également de l'acide carbonique, et je ne fais nul doute que bon nombre d'acides organiques se trouveront dans le même cas.

De nouvelles recherches seraient nécessaires pour venir nous éclairer à cet égard, et nous assurer s'il n'en est pas de l'acide carbonique, par rapport aux acides organiques comme de l'ammoniaque par rapport aux bases organiques dont la capacité de saturation dérive, sinon de l'ammoniaque elle-même, comme je l'avais admis dès le principe, du moins de ses élémens, ainsi que l'a établi M. Liebig dans ces derniers temps.

Au reste, ces considérations nous font voir clairement qu'il existe pour certains composés une manière d'être de leurs élémens qui nous est tout-à-fait inconnue ; on pourrait donc dire en quelque sorte que là cette eau, cet acide carbonique, cette ammoniaque sont et ne sont pas. Leurs élémens se trouvent en présence et dans une sorte de *disponibilité*, qu'on veuille bien me pardonner cette expression ; je les considère comme étant tout prêts à se réunir dans tel ou tel ordre, dans telle ou telle proportion, suivant l'influence du moment : et c'est là ce qui rend si difficile, pour moi du moins, d'ajouter foi entière à ces combinaisons binaires dont on nous affirme si positivement la préexistence dans la plupart des composés organiques. Leurs élémens s'y trouvent, sans aucun

doute ; mais ces mêmes élémens peuvent aussi constituer d'autres combinaisons, et lesquelles devront alors être considérées comme réellement préexistantes. Je ne pense pas que cette question puisse être, de long-temps, résolue d'une manière positive.



Expériences sur quelques points douteux relatifs à l'Action Capillaire;

PAR M. AVOGADRO.

(Memorie dell' Academia reale delle Scienze di Torino, t. XX.)

(EXTRAIT.)

I. L'étude de l'ouvrage de M. Poisson, sur la théorie de l'action capillaire, m'ayant donné occasion de remarquer qu'il y avait encore, relativement à cette action, entre les diverses substances, quelques points de fait qui avaient besoin d'être éclaircis, je me déterminai à exécuter une suite d'expériences tendant à écarter les doutes qui se présentaient sur quelques uns de ces points, et à fixer plus exactement quelques données sur lesquelles il pouvait rester de l'incertitude. J'avais particulièrement en vue, en entreprenant ce travail, ce qui regarde l'action du mercure sur lui-même, et celle du verre et de l'eau sur le mercure; mais la liaison des matières m'entraîna à étendre aussi mes recherches à l'action capillaire qu'exercent sur le mercure quelques uns des métaux qui

ne sont pas susceptibles de s'amalgamer avec lui ; et à celle que l'huile et les autres coprs gras exercent sur l'eau et sur le mercure. L'objet de ce Mémoire est d'exposer ces diverses expériences, les résultats immédiats que j'en ai obtenus et les conséquences que j'ai cru pouvoir en déduire.

II. La formule théorique établie par M. Poisson, pour exprimer l'élévation ou la dépression h d'un liquide quelconque, dans un tube capillaire de très petit diamètre, est $h = -\frac{ba^2}{\alpha} + \frac{\alpha}{b^3}\left[b^2 + \frac{2}{3}(1 - b^2)^{3/2} - \frac{2}{3}\right]$.

Dans cette formule, a^2 est une quantité qui dépend de l'action que les molécules du liquide exercent entre elles ; b est le cosinus de l'angle ω, obtus ou aigu, compris entre la partie extérieure de la normale à la surface du liquide menée par le point de contact du liquide avec le tube, et la perpendiculaire élevée du même point sur la paroi du tube de dedans en dehors de celui-ci, angle qui dépend à la fois de l'action des molécules du liquide entre elles, et de celle de la substance du tube sur le liquide ; et α est le rayon de la section du tube.

Lorsque le liquide mouille parfaitement la substance du tube ; on a $\omega = 180^\circ$ ou $\cos\omega = b = -1$, et par là $h = \frac{a^2}{\alpha} - \frac{1}{3}\alpha$.

Les valeurs de a^2, et de ω ou de b, ne peuvent être déterminées que par expérience pour un liquide, et une matière donnée du tube. On peut déterminer a^2 pour un liquide donné dont on ait observé l'élévation dans un tube de substance quelconque, qui en soit complétement mouillé et d'un rayon connu, en appliquant à cette obser-

vation la deuxième de ces formules, qui ne contient point b. Pour obtenir ensuite la valeur de b, et par là de l'angle ω dans le contact de ce même liquide avec un tube de substance donnée, non susceptible d'en être parfaitement mouillé, il faudra faire une observation de l'élévation ou dépression de ce liquide dans un tube de cette substance, appliquer à cette observation l'expression générale de h fournie par la première formule ci-dessus, en y substituant pour a^2 sa valeur déjà connue, et en tirer la valeur de b; car quant à l'observation immédiate de la grandeur de l'angle ω, il serait à peu près impossible de la faire avec une exactitude suffisante pour cet objet.

On peut aussi déterminer à la fois a et b, en combinant l'observation de l'élévation ou dépression du liquide dans le tube de substance donnée avec celle de quelques autres phénomènes pour lesquels M. Poisson a aussi donné des formules qui renferment ces deux quantités, comme la formule générale de l'élévation ou dépression dans les tubes. Tels sont l'élévation ou la dépression du bord du liquide dans un vase de grandeur indéfinie, ou près d'une lame qu'on y plonge, formée de la substance solide proposée; et l'épaisseur d'une large goutte de liquide dont il s'agit, posée sur un plan de cette substance; mais ces observations sont aussi très difficiles à faire avec précision.

III. Pour l'eau, la valeur de a^2 a été déterminée par son élévation dans des tubes de substance susceptible d'en être parfaitement mouillée, telle que le verre, et elle est maintenant bien connue par les observations de M. Gay-Lussac. Il n'en a pas été de même pour le mercure; on n'a pour ce liquide aucune observation de ce

genre, et on ne pouvait en conséquence déterminer la valeur de a^2 y relative, que conjointement avec celle de b ou de cos ω, en contact avec une substance donnée, par la combinaison des divers genres d'observations dont j'ai parlé. Laplace, dans son supplément à la théorie de l'action capillaire, qui fait partie de la mécanique céleste, avait adopté relativement au mercure et au verre, pour une constante, qui, dans sa notation, répond à $2\,a^2$ des formules de M. Poisson, la valeur 13, le millimètre étant pris pour l'unité de longueur, et par conséquent $a^2 = 6,5$; et pour l'angle que nous avons désigné par ω, celui de $43^0\ 12'$, qui donne cos $\omega = b = 0,728 97$: valeurs qu'il dit lui avoir été données pour résultat moyen par la comparaison de plusieurs phénomènes capillaires observés avec la théorie, sans indiquer ces phénomènes, ni la manière dont il leur a appliqué le calcul. Ce sont ces valeurs qui ont servi de base à la table des dépressions du mercure, dans les tubes de différens diamètres, calculée par Bouvard, et que Laplace a insérée dans la *Connaissance du temps*, pour 1812 (1).

M. Poisson, dans sa *Théorie de l'action capillaire*, a considéré l'angle ω au contact de la surface du mercure avec le verre, dans un état ordinaire, comme le même

(1) C'est par inadvertance que j'ai dit dans mon mémoire que Laplace avait, dans sa Théorie de l'action Capillaire, assigné à l'angle ω pour le mercure en contact avec le verre une valeur différente de celle qu'il a prise pour base dans le calcul de la table citée dans la Connaissance du Temps, n'ayant pas fait attention que Laplace se servait là de la division centésimale du quart de cercle; les 48° centésimaux qu'il avait indiqués pour cet angle équivalent en effet à $43^\circ\ 12'$ sexagésimaux.

qui aurait lieu au contact d'une paroi d'eau, en partant de la supposition que le verre, dans cet état, est toujours couvert d'un voile d'humidité qui, malgré son peu d'épaisseur, agit sur le mercure, comme le ferait une telle paroi. En conséquence, il crut pouvoir déterminer en même temps la valeur de a^2 relative au mercure, et celle de b ou cos ω relative au contact du mercure et du verre, en combinant l'équation fournie par l'observation d'un des phénomènes dont nous avons parlé ci-dessus, dépendans de l'action capillaire entre le mercure et le verre, savoir, celle de l'épaisseur d'une large goutte de mercure placée sur un plan de verre, avec l'observation de la dépression d'une colonne de mercure, surmontée d'une couche d'eau dans un tube bien mouillé par ce dernier liquide : genre de phénomène pour lequel M. Poisson a déduit de sa théorie une formule particulière qui contient la quantité $a^2 b$, a^2 étant ici relatif au liquide inférieur, et b le cosinus de l'angle ω qui aurait lieu au contact de ce liquide avec une paroi qui serait formée par le liquide supérieur, dont le tube est mouillé. Il a appliqué ce calcul aux résultats des observations de M. Gay-Lussac, relatives à ces deux phénomènes ; il en a déduit, pour la valeur de a^2, relative à l'action du mercure sur soi-même $a^2 = 6,5262$, ou $a = 2,5546$, le millimètre étant toujours pris pour l'unité de longueur et pour la valeur de b ou du cosinus de l'angle ω, supposé le même au contact soit du verre, soit d'une paroi d'eau, cos $\omega =$ 0,70091, qui répond à $\omega = 45° \, 30'$, valeurs un peu différentes de celles admises par Laplace.

En introduisant ces valeurs de a^2 et de b dans la formule générale de l'élévation ou dépression des liquides

dans les tubes capillaires, M. Poisson établit, pour la dépression du mercure, dans un tube de verre d'un rayon quelconque α, une expression qui, en négligeant un troisième terme en α^3 se réduit à $\frac{4,5746}{\alpha} - 0,1932.\alpha$.

IV. La raison qui a fait préférer à M. Poisson l'usage de l'observation relative au mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube mouillé, à celle de la dépression du mercure dans un tube sans eau, outre la simplicité plus grande de l'équation qu'on en tire, est peut-être la considération que la première soit moins sujette aux erreurs provenant du frottement qui peut s'opposer au libre mouvement du mercure sur la surface du verre. Mais la supposition que l'angle dont b est le cosinus soit le même dans les équations tirées des deux phénomènes dont nous avons parlé, savoir, au contact du verre dans son état ordinaire, et au contact d'une paroi d'eau, ne paraît pas admissible *à priori*; et en tout cas, elle ne serait pas applicable au verre dépouillé de tout voile humide, tel qu'on doit le supposer par exemple dans l'intérieur des tubes barométriques.

Néanmoins, on ne peut douter que les valeurs de a^2 et de b, ainsi déterminées, ne conviennent au moins prochainement à l'action du verre dans son état ordinaire sur le mercure, puisque la formule dont nous venons de parler pour la dépression du mercure dans les tubes capillaires, fondée sur ces valeurs, s'accorde de près avec les observations relatives à cette dépression, et en particulier avec une observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans un tube de verre de $0^{mm}9525$ de rayon qu'il a trouvée de $4^{mm},69$, et pour laquelle la formule ci-

dessus, réduite à deux termes, donne 4,62. Aussi trouve-t-on, pour le mercure en contact avec le verre dans l'état ordinaire, des valeurs de a^2 et de b peu différentes de celles de M. Poisson, en combinant l'équation déduite de l'observation de M. Gay-Lussac de l'épaisseur de la goutte de mercure sur un plan de verre, d'après la formule de M. Poisson pour ce genre de phénomènes, avec celle donnée par la formule générale de l'élévation ou de la dépression d'un liquide dans les tubes capillaires, appliquée à l'observation même de M. Gay-Lussac, dont nous venons de parler, de la dépression du mercure dans le tube de verre de $0^{mm},9525$ de rayon : détermination qui est alors tout-à-fait indépendante de ce qui a lieu pour le mercure en contact avec une paroi d'eau. On satisfait en effet à ces deux équations réunies, comme on peut voir dans mon Mémoire, en prenant $a^2 = 6,5587$ ou $a = 2,5610$, et $b = \cos\omega = 0,7072$, qui répond à $\omega = 44°55'$. Les valeurs de a^2 et de a ne sont, comme on voit, qu'un peu plus grandes que celles de M. Poisson, et l'angle ω plus aigu d'environ 35'; et si on substitue maintenant ces valeurs dans la formule de M. Poisson, relative à la dépression du mercure dans un tube mouillé, et sous une couche d'eau, appliquée à l'observation de M. Gay-Lussac sur ce phénomène, on trouve pour la valeur de b, au contact du mercure avec une paroi d'eau que M. Poisson a supposée *à priori* identique avec celle qui a lieu au contact entre le mercure et le verre, $b = 0,6968$, qui répond à $\omega = 45° 50'$, angle qui n'est que de 55' plus obtus que celui trouvé par le contact avec le verre.

V. Mais ces valeurs de a^2 et de b, relatives à l'action

du mercure sur soi-même, et à celle du verre sur lui, étant toujours en partie fondées sur un phénomène difficile à observer exactement, et dont l'erreur peut avoir une grande influence sur les résultats dont il s'agit, j'ai cru devoir chercher à déterminer plus directement la valeur de a^2 pour le mercure, d'une manière analogue à ce qu'on a pratiqué pour l'eau, savoir, par son élévation dans un tube qui en soit mouillé : valeur qui, substituée dans la formule relative à l'élévation ou dépression des liquides de matière donnée, devait donner ensuite plus exactement aussi la valeur de b relative au contact du mercure, soit avec le verre, soit avec une paroi d'eau. Or, les tubes *amalgamés* à leur surface intérieure peuvent seuls être considérés comme susceptibles d'être parfaitement *mouillés* par le mercure, ou comme ayant leurs parois formées de ce métal liquide même. J'ai donc entrepris des observations de ce genre, savoir, j'ai cherché à déterminer l'élévation que le mercure offrirait dans un tube capillaire formé d'un métal susceptible de s'amalgamer avec lui, et qu'on y plongerait, après l'avoir en effet bien amalgamé intérieurement.

L'opacité des tubes métalliques ne permettant pas d'observer l'élévation ou la dépression des liquides dans leur intérieur, due à l'action capillaire, ni en plongeant les tubes dans le liquide, ni en les faisant communiquer avec les vases qui le contiennent, je pensai d'abord à me procurer un appareil commode pour observer l'élévation du mercure qui devait avoir lieu dans les tubes amalgamés que je voulais mettre en expérience. Celui que j'employai consiste essentiellement dans une colonne verticale, portée sur un piédestal, le long de laquelle on

peut faire monter ou descendre, au moyen d'une vis, un curseur portant un bras horizontal, auquel le tube est fixé en position verticale par une pince à vis. Cette disposition me permettait de plonger plus ou moins, et d'une manière graduée et mesurable, le tube dans un vase rempli de mercure, placé sur le pied même de l'instrument, jusqu'à ce que ce liquide s'y montrât par les bords de sa surface concave à son orifice supérieur; l'élévation que le bord du tube présentait alors au dessus de la surface plane du mercure dans le vase, et qui était indiquée par une division en millimètres, tracée tout autour du tube même à l'extérieur, me donnait l'élévation du bord de la colonne liquide contenue dans le tube, au dessus du niveau extérieur; il était facile d'évaluer ensuite, d'une manière suffisamment exacte, la flèche du milieu de la concavité du mercure dans le tube, de manière à en déduire l'élévation du point du milieu au dessus de ce même niveau. J'ai fait les expériences dont il s'agit avec des tubes de laiton, d'étain et de cuivre; elles m'ont donné toutes à peu près les mêmes résultats; mais celles qui me paraissent mériter le plus de confiance sont celles qui ont été faites avec le tube de cuivre.

Le tube dont j'ai fait usage avait 20 millimètres juste de longueur; son diamètre intérieur, déterminé par le poids de mercure qu'il se trouva contenir, lorsqu'il en était entièrement rempli, était de $2^{mm},70$, ou son rayon de $1^{mm},35$. J'observerai d'abord qu'ayant mis en expérience ce tube, après l'avoir bien nettoyé en dedans, avant d'en avoir amalgamé la surface, le mercure dans lequel je l'enfonçai, ne put jamais monter à l'orifice,

même lorsque le bord supérieur du tube était au niveau du mercure du vase : ce qui montre que le mercure éprouve une dépression dans le tube de cuivre, tant que sa surface est dans son état naturel, et avant que le mercure ait eu le temps de l'attaquer sensiblement. Pour amalgamer ensuite exactement les parois intérieures de ce tube, j'en bouchai une des extrémités avec une boule de cire, je le remplis entièrement de mercure, en le tenant verticalement de manière que le mercure faisait une convexité au dessus de son bord supérieur, et je le laissai en cet état plus de vingt-quatre heures. L'extrémité supérieure est celle que j'ai eu soin, par la suite, de laisser toujours en haut, lorsque je plongeai le tube dans le mercure, dans les expériences d'ascension par l'action capillaire, après l'amalgamation. Et comme j'ai répété et varié ces expériences pendant plusieurs jours consécutifs, je remplissais de nouveau le tube de mercure de la même manière, à la fin des expériences de chaque jour, pour le garder, ainsi rempli, en situation verticale jusqu'au moment des expériences du lendemain. Le tube était alors évidemment blanchi par le mercure dans son intérieur, et dans ses bords qui avaient été en contact prolongé avec le mercure. Je le mis en expérience dans mon appareil, en l'enfonçant d'abord entièrement dans le mercure, afin qu'on pût le considérer comme bien *mouillé* par ce liquide, qui devait nécessairement s'attacher à la surface amalgamée, puis l'élevant doucement, le mercure dans son intérieur suivait le bord, à mesure que je l'élevais ; j'observais la hauteur du bord du tube au dessus du niveau dans le vase, d'après l'échelle tracée

sur la surface extérieure du tube, lorsque le mercure dans le tube avait pris une surface bien concave, sans que son bord eût quitté sensiblement le bord du tube. Je frappais alors à petits coups l'appareil, pour détruire les effets accidentels de la résistance du frottement, et si, comme il arrivait quelquefois, les bords de la surface concave du mercure dans le tube, quittaient sensiblement le bord du tube en s'abaissant, j'enfonçais un peu le tube jusqu'à ce qu'il y eût de nouveau coïncidence entre les bords de la concavité du mercure et le bord du tube, ou bien j'évaluais à vue, lorsqu'il ne s'agissait que de quelques fractions de millimètre, l'abaissement qui avait eu lieu, et je notais l'élévation définitive qui en résultait pour le point du milieu de la concavité au dessus du niveau de la surface du mercure dans le vase, en ayant égard à la flèche de la concavité qui devait être, et qui paraissait en effet à l'œil peu différente du rayon du tube, savoir, $1^{mm}\frac{1}{3}$; je variais ensuite l'expérience, en élevant d'abord le tube au point que le mercure y contenu quittât entièrement son bord supérieur et se trouvât de plusieurs millimètres au dessous; puis l'enfonçant de nouveau jusqu'à ce que les bords de la concavité du mercure fussent arrivés encore au bord du tube, en frappant toujours de temps en temps de petits coups sur l'appareil. L'élévation de la colonne au dessus du niveau extérieur dans le vase, déterminée dans cette circonstance, était en général un peu moindre que celle qui avait lieu, en élevant peu à peu le tube d'abord plongé en entier dans le mercure, le frottement agissant maintenant en sens opposé, c'est-à-dire tendant à maintenir le mercure plus

bas dans le tube, au lieu d'en favoriser l'élévation. La moyenne de toutes les expériences m'a donné $3^{mm},5$ pour l'élévation du mercure qui avait lieu dans ce tube amalgamé. J'ai dit que son diamètre intérieur, avant l'amalgamation, avait été trouvé de $2^{mm},70$, ou son rayon de $1^{mm},35$, l'amalgamation ne parut pas avoir changé sensiblement ce diamètre ; cependant, comme on pouvait remarquer une petite corrosion dans son bord supérieur, qui avait été le plus constamment dans le mercure dans l'intervalle des expériences d'un jour à celles de l'autre, j'ai cru devoir évaluer à $1^{mm},4$ le rayon moyen du tube dans la partie où le mercure s'arrêtait. La température à laquelle toutes ces expériences ont été faites n'a varié qu'entre 10° et 14° centig. ; en sorte qu'on peut les considérer comme se rapportant à environ 12° centig., température peu différente de celle à laquelle ont été faites les observations de M. Gay-Lussac, dont j'ai parlé plus haut. Cela posé, en appliquant à ce résultat présenté par le tube amalgamé la formule pour l'élévation des liquides dans les tubes capillaires qui en sont mouillés, on aura, pour déterminer la constante a^2, relative à l'action du mercure sur soi-même, l'équation $3,5 = \frac{a^2}{1,4} - 0,47$, de laquelle on tire $a^2 = 5,56$, et par là $a = 2,357$, ou avec deux décimales 2,36, au lieu de $a^2 = 6,53$, et $a = 2,55$, valeurs à quoi se réduisent celles admises par M. Poisson, en les bornant à deux décimales, ou de $a^2 = 6,56$, et $a = 2,56$ que nous a données ci-dessus la combinaison des expériences de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure et sur la dépression du

mercure dans les tubes capillaires. Si l'on cherche par le calcul quelle est l'élévation que le mercure aurait dû présenter dans notre tube amalgamé, pour donner pour a^2 et pour a les unes ou les autres de ces valeurs, fort peu différentes entre elles, on trouve 4 $\frac{1}{2}$ millimètres, valeur que mes observations paraissent absolument exclure comme excessive. Les expériences de Guyton de Morveau sur l'adhésion du disque des métaux susceptibles d'amalgamation, à la surface du mercure, calculée par la formule de M. Poisson pour ce genre de phénomènes, donneraient au contraire, comme on peut voir dans mon Mémoire, des valeurs de a^2 et de a encore inférieures à celles déduites de mes expériences sur les tubes amalgamés ; mais Guyton ne paraît pas avoir eu soin de bien amalgamer ses disques, avant de les mettre en expérience, et ses résultats ont dû rester en conséquence au dessous du vrai.

VI. En supposant maintenant que la valeur $a^2 = 5,56$, que les expériences sur les tubes amalgamés nous ont donnée, soit à peu près exacte, nous pouvons chercher à déterminer b ou le cosinus de l'angle ω qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire, en faisant entrer cette valeur dans la formule fournie par l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans le tube de verre de $0^{mm},9525$ de rayon, citée plus haut. Or, je trouve qu'on satisfait à cette équation en prenant $b = 0,8440$, ce qui répond à $\omega = 32^0 \frac{1}{2}$ environ, au lieu de 45 $\frac{1}{2}$ admis par M. Poisson, ou près de 45° que j'avais déduit plus haut des expériences de M. Gay-Lussac sur le mercure en contact avec le verre.

D'après ces valeurs $a^2 = 5{,}56$ et $b = 0{,}844$, la formule générale, pour la dépression du mercure dans un tube de verre de rayon α, deviendrait $h = \frac{4{,}6926}{\alpha} - 0{,}2470\,\alpha$, au lieu de $h = \frac{4{,}5726}{\alpha} - 0{,}1932\,\alpha$, formule de M. Poisson réduite à deux termes.

Cette détermination de la valeur de b, et par là de l'angle ω au contact du mercure avec le verre, en partant de la valeur de a^2 trouvée par les expériences sur les tubes amalgamés, est d'ailleurs déduite, comme on a vu, de l'observation de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans un tube de verre. Pour avoir tous les résultats entièrement fondés sur mes expériences, j'ai cru devoir faire moi-même des observations sur la dépression du mercure dans les tubes de verre, d'autant plus que les observations d'autres physiciens à cet égard ne sont pas tout-à-fait conformes à celles de M. Gay-Lussac, et que le frottement du mercure avec le verre peut occasionner des altérations accidentelles assez considérables dans cette dépression. Ce phénomène ne pouvant être observé immédiatement, comme l'ascension des liquides à surface concave, dans des tubes simplement plongés dans le liquide, je me suis servi, pour ces expériences sur la dépression du mercure, ainsi que pour d'autres dont il sera parlé ci-après, d'un appareil qu'on peut appliquer également aux observations de dépression ou d'élévation dans des tubes de substance transparente, et qui consiste essentiellement dans un tube recourbé, communiquant avec un réservoir contenant le liquide, et disposé de

manière à pouvoir mesurer exactement les différences de niveau du liquide dans le tube et dans le réservoir. Le tube que j'ai appliqué à cet appareil, pour les expériences sur le mercure, avait, dans sa partie verticale, d'après le poids du mercure qui était contenu dans une portion déterminée de sa longueur, le diamètre de $1^{mm},60$, ou le rayon de $0^{mm},80$. Par un grand nombre d'observations faites, les unes en inclinant d'abord l'appareil de manière que le mercure descendît dans le tube, et observant ensuite le point auquel il montait, après le rétablissement dans la situation horizontale, les autres en l'inclinant au contraire de manière que le mercure montât dans le tube, puis le remettant doucement dans sa position naturelle, et frappant dans tous les cas de petits coups latéralement sur la monture de l'appareil, pour aider le mercure à vaincre les résistances accidentelles du frottement, etc., j'ai trouvé, par une moyenne entre toutes les observations, une dépression de $5^{mm}\frac{1}{8}$, ou soit $5^{mm},125$: la température était encore, pendant ces expériences, entre 10° et 14° centig.

Cette dépression de mercure $5^{mm},125$, dans un tube de $0^{mm},8$ de rayon, introduite avec la valeur 5,56 de a^2 que j'ai trouvée par les expériences sur les tubes amalgamés, dans la formule générale de l'élévation ou de la dépression des liquides dans les tubes citée plus haut, donne pour la détermination de b une équation à laquelle je trouve qu'on satisfait en prenant $b = 0,7621$, ce qui répond à $\omega = 40^{\circ}\,21'$ ou environ $40^{\circ}\frac{1}{3}$. Tel serait donc l'angle de la surface du mercure avec le verre, donné par la combinaison de mes expériences sur l'élévation du

mercure dans les tubes amalgamés et sur sa dépression dans le tube de verre, au lieu de 32° $\frac{1}{2}$ seulement qui résultait de la combinaison des premières de ces expériences avec celles de M. Gay-Lussac, sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. On voit que cette valeur s'approche beaucoup plus de celle qui résultait de la combinaison des observations de M. Gay-Lussac sur l'épaisseur de la goutte de mercure, et sur la dépression de ce liquide dans les tubes de verre et qui diffère peu elle-même de celle admise par M. Poisson, d'après d'autres considérations. Quant à la valeur adoptée par Laplace, dans la table citée ci-dessus, celle que nous venons de trouver n'en diffère que de 3° environ.

En substituant ces valeurs de a^2 et de b, $a^2 = 5{,}56$, et $b = 0{,}7621$ dans la formule générale approchée de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, elle fournit, pour la dépression du mercure dans un tube de rayon α, l'expression $h = \frac{4{,}2373}{\alpha} - 0{,}2146\,\alpha$, qui donne en général des dépressions un peu moindres que celle adoptée par M. Poisson, et que celle que j'avais déduite ci-dessus des expériences de M. Gay-Lussac sur cette dépression, combinées avec les miennes sur l'ascension du mercure dans les tubes amalgamés.

VII. En supposant maintenant à la constante a^2, dépendante de l'action du mercure sur soi-même, la valeur 5,56 que mes expériences sur les tubes amalgamés lui assignent, nous pouvons aussi calculer la valeur de l'angle ω, qui aurait lieu au contact de la surface du mercure avec une paroi d'eau, et dont nous n'avons pas cru

pouvoir admettre *à priori* l'égalité avec celui qui a lieu au contact du mercure avec le verre dans son état ordinaire. Il ne faut pour cela qu'introduire cette valeur de a^2 dans la valeur de $a^2 b$, fournie par l'observation de M. Gay-Lussac, relative à la dépression du mercure dans un tube capillaire mouillé d'eau, et où la colonne de mercure était couverte d'une couche d'eau, selon la formule de M. Poisson pour cet objet. Cette valeur, dont M. Poisson a déjà fait usage, est $a^2b = 4,5704$; on aura donc $5,56\,b = 4,5704$, d'où $b = 0,8220$: ce serait là le cosinus de l'angle ω au contact entre le mercure et une paroi d'eau, ce qui répond à 34° 43′ pour la valeur de cet angle. Elle dépasserait, quoique de fort peu, celle de l'angle qui aurait eu lieu au contact entre le mercure et le verre, en le calculant par notre valeur de a^2, combinée avec l'observation de M. Gay-Lussac sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires, savoir, 32 $\frac{1}{2}$; mais elle serait au contraire notablement moindre que 40 $\frac{1}{3}$ que j'ai déduit pour cet angle au contact du verre, de la même valeur de a^2, combinée avec les résultats de mes propres expériences sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. Mais encore ici, pour avoir une valeur de cet angle, au contact avec le mercure et l'eau déterminé entièrement par mes propres observations, et comparable aux autres résultats donnés par la réunion de celles-ci, j'ai cru devoir faire moi-même une observation du genre de celle de M. Gay-Lussac, dont je viens de parler, savoir, sur la dépression du mercure surmonté d'une couche d'eau dans un tube de verre mouillé.

Je me suis servi, pour les expériences sur ce point, du même appareil à tube recourbé dont j'ai parlé pour les

observations de la dépression du mercure dans le verre sans eau. J'ai introduit pour cela un peu d'eau dans la partie verticale du tube, puis j'ai versé le mercure dans le vase ; ce liquide, passant dans le tube, chassa l'eau devant lui, mais en la traversant en partie ; en sorte qu'il resta d'abord quelques globules d'eau interposés dans la colonne de mercure ; je les en chassai en frappant doucement l'appareil, en sorte que la colonne de mercure se trouva enfin sans interruption dans le tube, et en contact avec la couche d'eau qui la recouvrait. J'avais soin, avant chaque observation, d'incliner l'appareil de part et d'autre, afin de faire bien mouiller d'eau les parois du tube, tant au dessus de la couche d'eau que dans la partie occupée par le mercure. J'observais d'ailleurs la position de la colonne composée, alternativement à la suite des inclinaisons en sens opposé, pour compenser les effets du frottement. Le résultat de la série des expériences de ce genre, qui me paraît mériter le plus de confiance, est que dans mon tube de $1^{mm},6$ de diamètre intérieur ou $0^{mm},8$ de rayon, et la colonne de mercure étant surmontée d'une couche d'eau de $8^{mm},3$ d'épaisseur, prise entre le point le plus bas de la surface concave supérieure de l'eau, et le sommet de la colonne de mercure, la dépression était par une moyenne $5^{mm},195$. La température, pendant ces expériences, était d'environ 12° centig.

En appliquant à ce résultat la formule de M. Poisson pour cet objet, on trouve $a^2 b = 3,849$, valeur un peu moindre que celle déduite de l'expérience de M. Gay-Lussac 4,5704. En faisant $a^2 = 5,56$, on aura, selon mon observation, $b = \cos\omega = \frac{3,849}{5,56} = 0,6923$, ce qui donne

pour l'angle du mercure en contact avec une paroi d'eau, 46° 11′, ou à peu près 46°, valeur notablement plus grande que celle que nous avons trouvée par notre détermination de a^2 pour le mercure, combinée avec mes expériences sur la dépression du mercure dans les tubes capillaires, pour l'angle du mercure avec le verre, savoir, 40° $\frac{1}{3}$. Il s'ensuivrait donc de l'ensemble de mes expériences que la surface du mercure serait un peu moins convexe en contact avec une paroi d'eau qu'avec une paroi de verre, ou, en d'autres termes, que l'eau exercerait une action plus forte sur le mercure que n'exerce le verre. On se serait plutôt attendu au contraire, d'après la densité considérable du verre comparée à celle de l'eau; mais on verra ci-après quelques réflexions à cet égard.

VIII. Mais quel que soit l'angle que la surface du mercure fait avec le verre dans son état ordinaire et qui, combiné avec l'action du mercure sur lui-même, détermine la dépression du mercure dans les tubes capillaires, il reste maintenant à savoir si cet angle est le résultat de l'action de la substance même du verre sur le mercure, ou s'il dépend en partie du moins de l'eau et de l'air, qu'on peut supposer adhérens à la surface du verre dans cet état, et si par conséquent cet angle et la dépression du mercure qui en est la suite, restent constans dans tous les états du verre, ou si cet angle et cette dépression changent, lorsqu'on cherche à dépouiller le verre de ce voile d'eau et d'air dont il peut être revêtu; d'autant plus que l'égalité approchée que quelques unes des combinaisons des expériences permettent encore d'admettre, comme on a vu, entre l'angle de la surface du mercure avec le

verre dans son état ordinaire, et celui avec une paroi d'eau, paraîtrait pouvoir servir d'appui à la supposition, que c'est à une couche d'eau appliquée à la surface du verre et non à la substance même du verre que l'on doit attribuer le degré d'action que le verre exerce sur le mercure, dans son état ordinaire.

Les résultats de la comparaison que Cavendish a faite autrefois des indications d'un baromètre à large cuvette avec celles d'un baromètre à siphon, dans la supposition que l'action capillaire soit égale dans les branches de ce dernier, s'accordent d'assez près avec les dépressions calculées d'après l'effet de la capillarité dans le verre à l'état ordinaire, soit par les données de Laplace, selon la table que Bouvard en a déduite, soit par la formule et les valeurs de a^2 et de b, admises par M. Poisson, pour porter à croire qu'il n'y a pas de différence notable dans l'action du verre sur le mercure, soit qu'il se trouve exposé à l'air, comme à l'ordinaire, soit qu'il soit placé dans le vide sec, tel qu'on doit le supposer au haut d'un baromètre; quoique, en ce cas, on ne puisse guère admettre, comme je l'ai déjà dit, que le verre retienne à sa surface le voile d'eau qu'on voudrait y supposer dans l'état ordinaire. Cependant, plusieurs physiciens ont cru remarquer que dans les baromètres à siphon, le mercure offre constamment une surface moins convexe dans la longue branche, au dessous du vide barométrique, que dans la courte, dont l'intérieur communique avec l'air libre; d'où il suivrait que la force de dépression doit y être moindre et que dans les baromètres à large cuvette l'effet de la capillarité ne doit pas être considéré comme égal à celui

qui a lieu dans les tubes ouverts. Il paraît même que Lavoisier et Laplace ont réussi à obtenir un baromètre à surface plane, et par conséquent exempt de l'effet de la capillarité, et ont attribué ce fait à l'exclusion complète de l'humidité. On sait en outre que plus anciennement Casbois a publié des expériences par lesquelles il était parvenu à faire prendre au mercure une surface plane, et même concave, dans les tubes de verre, et cela en faisant bouillir le mercure dans ces tubes mêmes un grand nombre de fois : ce qui lui a fait penser que le voile d'eau adhérent à la surface du verre exposé à l'air, et qui empêche, selon lui, l'action propre de la substance de verre sur le mercure, ne peut être chassé que par ces longues ébullitions. M. Dulong a répété dernièrement ces expériences et en a obtenu les mêmes résultats, selon ce qui est rapporté dans la *Théorie de l'action capillaire* de M. Poisson ; mais il a remarqué que le mercure s'oxide en partie par ces ébullitions répétées, et il pense que c'est l'oxide ainsi formé, qui, se dissolvant dans le mercure même, en altère les propriétés, relativement à l'action capillaire, et lui fait prendre une surface concave et une élévation au contact du verre ; et en effet, cette circonstance n'a plus lieu, selon ces expériences, lorsque l'ébullition du mercure se fait dans une atmosphère de gaz hydrogène, quelque long-temps qu'on la continue. Cependant on pourrait conserver des doutes sur cette explication et avoir quelque peine à croire qu'une aussi petite quantité d'oxide que celle qu'on pourrait admettre en solution dans le mercure liquide, pût changer à ce point l'action capillaire qui lui est propre.

IX. Il restait donc, dans tout cela, un nuage d'incertitude qu'on pouvait désirer d'écarter, soit par l'intérêt que présente pour la science en elle-même tout ce qui tient aux actions qu'exercent entre elles des substances aussi généralement employées dans nos expériences, que le verre, l'eau et le mercure, soit par l'application dont cet objet est susceptible relativement à la construction et à l'usage du baromètre.

Dans cette vue, j'ai cru devoir m'assurer d'abord, par des expériences directes, dans le vide sec, produit par la machine pneumatique, et à l'aide de l'acide sulfurique concentré, placé sous le récipient, et sans employer l'action de la chaleur sur le verre, si en effet la capillarité entre le verre et le mercure y était la même qu'à l'air libre : expérience très simple, et qui cependant n'avait pas encore été faite, que je sache, du moins avec le soin convenable.

Je me suis servi encore, pour cette expérience, de l'appareil à tube recourbé dont j'ai parlé, par lequel j'avais déterminé la dépression du mercure dans un tube capillaire de verre de $0^{mm},8$ de rayon, exposé à l'air libre. Y ayant versé le mercure, ce liquide se fixa dans le tube, à très peu près au même point au dessous du niveau du mercure dans le vase, que j'avais trouvé dans les expériences citées, savoir, à $5^{mm}\frac{1}{8}$. Je plaçai l'appareil dans cet état sous le récipient d'une très bonne machine pneumatique, avec à côté un vase plat et assez large, contenant de l'acide sulfurique concentré. On fit le vide à 2 ou 3 millimètres de pression près, et on y laissa l'appareil pendant environ 24 heures, en faisant agir de nou-

veau les pistons de temps en temps, pour maintenir toujours le vide au même degré. Au bout de ce temps, le mercure se maintenait encore dans le tube au même point qu'auparavant et y revenait toujours, après quelques oscillations, lorsqu'on en dérangeait l'équilibre par de petits mouvemens donnés à la machine. Dans tout le cours de l'expérience, le sommet de la colonne de mercure présenta toujours la convexité ordinaire qu'il avait dans le tube exposé à l'air.

Cette expérience me semble mettre hors de doute que le verre placé et retenu même long-temps dans le vide sec, n'éprouve à sa surface aucune modification qui change son action capillaire sur le mercure. Cependant, on aurait pu soutenir encore que l'exposition du verre au vide sec, à la température ordinaire, ne suffit pas pour le dépouiller du voile humide qu'on pourrait supposer adhérent à sa surface, et auquel on attribuerait le degré d'action sur le mercure qu'il montre à l'air libre, l'attraction du verre pour l'eau pouvant l'empêcher de se vaporiser, même après la suppression de toute pression de l'air et de la vapeur. Je résolus donc, pour ôter tous les doutes à cet égard, d'essayer l'action capillaire du verre sur le mercure, après qu'on l'aurait fortement chauffé dans le vide sec même, qu'on l'aurait laissé refroidir dans ce même vide et qu'on y aurait introduit alors le mercure, d'abord retenu lui-même long-temps dans ce vide sec et sans permettre à la surface intérieure du tube de venir en contact avec l'air libre, ni avant, ni pendant l'observation. Je ne voulais pas échauffer le verre en contact avec le mercure même, quoique dans le vide, où on au-

rait pu craindre l'oxidation du mercure, pour éviter encore toute altération que le mercure chauffé, ou sa vapeur, eût pu occasionner à la surface du verre même. J'imaginai pour cela, et je fis construire un appareil disposé comme il suit.

Un tube capillaire de verre adapté au goulot dont était garni inférieurement un vase ouvert par en haut, et qu'on pouvait placer sous le récipient de la machine pneumatique, sortait en direction horizontale par une ouverture latérale, pratiquée au dessous du récipient, et dans laquelle il était mastiqué; à une certaine distance des parois extérieurs du récipient ce tube se courbait vers le haut et présentait une portion de sa longueur verticale et rectiligne, au haut de laquelle il se repliait de nouveau en bas, pour venir rentrer sous le récipient; en sorte que ce tube avait ses deux extrémités ouvertes sous le récipient, tandis qu'une grande partie de sa longueur restait au dehors. Dans un entonnoir de verre, placé sur l'orifice du vase avec lequel ce tube communiquait, était posé un sachet de boyau, contenant du mercure, mais dans la partie supérieure duquel on avait pratiqué quelques ouvertures pour laisser une libre issue à l'air; et à l'extrémité inférieure de la verge métallique, passant par une boîte à air, au sommet du récipient, était jointe une lancette disposée de manière qu'en abaissant la verge, cette lancette devait percer le boyau et laisser écouler le mercure dans le vase, et par là dans la partie horizontale et verticale du tube. Tout étant ainsi disposé, et un vase plat, contenant de l'acide sulfurique concentré, étant placé sous le récipient, à côté du vase dont j'ai

parlé, on fit le vide, à quelques millimètres près de pression, dans le récipient et par conséquent dans tout l'intérieur du tube, et après plusieurs heures pendant lesquelles on maintint le vide au même degré d'exactitude, on chauffa fortement la partie verticale du tube, au dehors du récipient, à l'aide d'une lampe à esprit de vin, dont on souffla la flamme contre elle, dans toute sa longueur et tout autour d'elle. Alors on laissa refroidir le tube, et perçant ensuite le sachet contenant le mercure, celui-ci s'écoula dans le vase, et passa aussi dans le tube, dont l'intérieur avait été ainsi séché à une chaleur intense dans le vide sec. Le mercure se fixa dans le tube à un point visiblement au dessous du niveau du mercure dans le vase; et ce point resta le même lorsqu'on introduisit ensuite l'air dans le récipient et qu'on enleva celui-ci, et le vase rempli d'acide sulfurique, et même après qu'on eût laissé l'appareil exposé à l'air pendant 48 heures, en l'agitant de temps en temps pour faciliter le contact de la surface intérieure du tube de verre avec l'air qui y avait pénétré.

Il paraît bien démontré par cette expérience que le verre a naturellement, et abstraction faite de tout voile humide qui puisse être adhérent à sa surface exposée à l'air libre, la propriété de laisser déprimer le mercure au dessous du niveau dans les tubes capillaires, de la même quantité qui s'observe dans l'état ordinaire, ce voile, s'il existe dans ce dernier état, n'ayant pas probablement assez d'épaisseur et de continuité, eu égard aussi au degré d'action de l'eau sur le mercure, pour changer sensiblement l'action qu'exerce par lui-même le verre dé-

pouillé de ce voile. En effet, il n'y a aucune apparence que le verre puisse retenir un tel voile à une température approchant de la chaleur rouge dans le vide sec, et ce voile une fois chassé, sa surface ne pouvait le reprendre dans le cas de notre expérience, continuant à rester dans le vide sec, où elle ne trouvait aucune vapeur aqueuse à attirer. D'un autre côté, cette surface intérieure du tube aurait repris ensuite ce voile, lorsqu'elle fut restée en contact, pendant un temps considérable, avec l'air à l'état ordinaire, et si ce voile eût eu quelque influence, la dépression eût été différente d'un cas à l'autre, ce qui n'a pas eu lieu.

D'après cela, si Casbois est parvenu, par une longue ébullition du mercure dans les tubes de verre, à faire que la surface du mercure y devînt plane ou concave, et que ce liquide s'y élevât au lieu de s'y déprimer par l'effet de la capillarité, on peut l'attribuer ou à l'altération du mercure même par une petite quantité d'oxide qui s'y soit formé et dissous, comme le pense M. Dulong, ou peut-être, plus probablement, à des particules imperceptibles de mercure qui se soient insinuées, pendant ces longues ébullitions, dans les petites cavités de la surface du verre et y soient restées adhérentes, de manière à présenter comme une paroi formée en partie de mercure même, laquelle aurait agi sur le mercure pour l'élever, comme dans les tubes amalgamés; et en effet, Casbois et M. Dulong ont remarqué eux-mêmes que la surface du verre en était salie et rendue opaque. La décision de ce point est d'ailleurs étrangère à l'objet de mes expériences, qui était seulement de prouver que le verre, dépouillé de tout voile humide, exerce sur le mercure sensible-

ment la même action que le verre dans son état ordinaire, lorsque toute cause accidentelle est écartée.

X. Au reste, je penche à croire que l'angle que la surface des liquides fait avec les surfaces des corps solides qu'ils ne mouillent pas, et la dépression ou élévation qui en résulte dans les tubes, d'après l'intensité d'action que ces liquides exercent d'ailleurs sur leurs propres molécules, ne fournit pas une mesure de l'action que les corps solides exercent sur ces liquides, comparable à celle de l'action des corps liquides sur eux-mêmes, fournie par l'élévation de ces liquides dans les tubes qui en sont complétement mouillés, ou ce qui revient au même dans des tubes qui seraient formés de ces mêmes liquides. En effet, puisque les liquides susceptibles de mouiller complétement un tube, ne prennent la concavité et l'élévation qui leur convient, d'après leur action sur eux-mêmes, que lorsque le mouillage a eu effectivement lieu, quoique la substance du tube doive exercer en ce cas sur le liquide une action plus forte que celle du liquide sur lui-même, il paraît s'en suivre que lorsque le mouillage ne pourra s'effectuer faute d'action suffisante de la substance du tube sur le liquide, on n'aura aucun moyen de faire exercer à cette substance, sur le liquide, même le degré d'action qui lui appartiendrait, si le tube était à l'état liquide ; et que ce contact intime, qui permet à l'action capillaire d'un corps sur l'autre de s'exercer complétement, ne peut réellement avoir lieu qu'entre des corps liquides, ou peut-être même qu'entre les parties d'un même liquide.

Ainsi, quoique les expériences nous aient montré l'a-

tion du verre sur le mercure, relativement aux phénomènes capillaires, peu différente et même inférieure à celle de l'eau pour le mercure, telle que cette dernière a été déterminée par la dépression du mercure, surmonté d'une couche d'eau, dans un tube mouillé, il se pourrait que cette action du verre sur le mercure, théoriquement parlant, et telle que le verre l'exercerait, s'il était liquide lui-même, fût réellement beaucoup plus grande que celle de l'eau sur le mercure, et même capable de produire une élévation au lieu d'une dépression, que les observations nous présentent.

Mais ces réflexions ne tendent qu'à modifier nos idées sur les conséquences théoriques qu'on peut déduire du phénomène de la capillarité, et n'empêchent pas qu'on détermine l'action des solides et des liquides entre eux, telle qu'elle résulte de ces phénomènes mêmes, soit que ceux-ci tiennent à l'action intime entre ces corps, soit qu'ils soient modifiés par l'état d'agrégation où ces mêmes corps se trouvent. C'est sous ce rapport que la détermination de l'action que les métaux non susceptibles d'être amalgamés avec le mercure, exercent sur ce liquide, d'après les phénomènes de capillarité qu'ils présentent avec lui et sur laquelle j'ai fait aussi quelques expériences, ainsi que je l'ai déjà annoncé, ne laisse pas d'avoir quelque intérêt pour la science : je vais donc en exposer ici les résultats.

XI. J'ai fait des expériences de ce genre sur des tubes de fer et de platine. J'attachai pour cela ces tubes à mon appareil à vis, dont j'ai parlé pour les expériences d'ascension du mercure dans les tubes amalgamés ; mais

comme il s'agissait ici d'observer une dépression, j'ai dû y apporter une modification qui permettait d'enfoncer le tube métallique dans le mercure, au point que son bord fût au dessous du niveau du mercure dans le vase et que le sommet de la colonne de mercure pût arriver par là jusqu'au bord même du tube, comme cela s'obtenait par l'élévation du tube dans le cas d'ascension, et de mesurer l'enfoncement où le bord du tube se trouvait alors au dessous du niveau, enfoncement qui devait donner ainsi immédiatement la dépression de la colonne de mercure dans le tube, au dessous du même niveau. Dans cette vue, j'entourai le tube métallique sur lequel je voulais expérimenter, d'environ 20 millimètres de longueur, d'une espèce de rebord beaucoup plus large que lui, formé par un bout du tube de verre, par la partie inférieure duquel je faisais entrer à force le petit tube, à travers un bouchon de liége. Je fixai sur la surface extérieure du large tube, une division en millimètres, dont le zéro répondait au niveau de l'orifice supérieur du tube métallique, au dedans du large tube, et qui s'étendait vers la partie supérieure de ce dernier. Je fixai verticalement, avec un peu de mastic, l'assemblage des deux tubes ainsi ajoutés au bras horizontal de mon appareil à vis, de manière que je pouvais l'enfoncer plus ou moins dans un vase contenant du mercure placé au dessous ; je l'enfonçais ainsi dans le mercure jusqu'à ce que je voyais paraître le sommet de la colonne de mercure dans le tube, et que je jugeais ce sommet répondant au bord même du tube métallique par son point le plus élevé, en regardant pour cela à travers et par dessus la partie du grand tube

qui restait au dehors du mercure. Le niveau du mercure dans le vase se trouvait alors au dessus de l'orifice du petit tube, et par conséquent du sommet de la colonne dans ce tube, d'un certain nombre de millimètres, qu'on comptait sur la division tracée le long du grand tube. On faisait, au reste, ces observations à la suite d'un enfoncement ou à la suite d'une élévation du tube composé, circonstances dans lequelles le frottement du mercure contre les parois devait s'exercer en sens contraire.

Le tube de fer sur lequel j'ai fait ces expériences avait $2^{mm},57$ de diamètre intérieur, ou $1^{mm},285$ du rayon, d'après le poids du mercure qu'il contenait sous une longueur de 20 millimètres; je m'assurai, avant de le mettre en expérience, que sa surface métallique intérieure, et surtout près des bords, était bien nette et sans aucune trace d'oxidation. En prenant une moyenne entre toutes les observations, je trouvai $3^{mm},25$ pour la dépression du mercure dans ce tube. Ce résultat, en y joignant la valeur $a^2 = 5,56$, que j'ai trouvée ci-dessus, pour la constante de l'action du mercure sur lui-même, par les observations sur les tubes amalgamés, donne pour la détermination de b, ou cos ω, relativement au mercure en contact avec le fer, d'après la formule générale de M. Poisson, citée plus haut, de l'élévation ou dépression des liquides dans les tubes capillaires, une équation à laquelle on satisfait en prenant $b = 0,8217$, et par là $\omega = 34°$ $45'$. Cet angle est un peu moindre que celui que le mercure présente en contact avec le verre, selon mes expériences, en sorte que l'action du fer sur le mer-

cure serait aussi un peu moindre que celle du verre.

Le tube de platine que j'ai employé pour des expériences semblables, avait, d'après le poids du mercure qu'il contenait $3^{mm},22$ de diamètre ou $1^{mm},61$ de rayon. Par une moyenne entre les différens résultats, je trouvai la dépression du mercure dans ce tube, au dessous du niveau extérieur, de $2^{mm},05$: l'équation qu'on en tire, en y joignant la valeur $a^2=5,56$, donne pour la valeur de b, ou cos ω, dans le contact du mercure avec le platine, $b=0,6795$, et $=47° 12'$. C'est un angle plus grand que celui qui a lieu au contact du verre, déduit tant de mes observations que de celles de M. Gay-Lussac. Le platine a, d'après cela, sur le mercure une action plus forte que le verre et que le fer. Ce résultat expliquerait l'avantage que M. Daniell a trouvé à garnir intérieurement l'orifice inférieur des tubes des baromètres, d'un anneau de platine pour empêcher que l'air ne s'insinuât entre les parois du tube et la colonne barométrique, de manière à détériorer à la longue le vide qui se trouve au dessus de la colonne, avantage qu'un anneau de fer ne pouvait procurer ; car on conçoit que la supériorité d'action dont il s'agit doit produire un contact plus intime entre la surface du platine et le mercure, et par là opposer un plus grand obstacle au passage de l'air entre les deux surfaces.

Au reste, si les réflexions que j'ai proposées ci-dessus, sur l'action capillaire des corps solides, comparativement à celle que les liquides exercent, soit sur eux-mêmes, soit sur d'autres liquides, sont fondées, les résultats que les expériences nous ont donnés sur l'angle de contact du mercure avec le fer et le platine, ne doivent

pas être regardés comme la véritable mesure de leur action sur le mercure, telle qu'ils l'exerceraient, s'ils étaient liquides eux-mêmes. Et en effet, il ne paraît pas probable, *à priori*, que ces deux substances métalliques comme le mercure, et surtout le platine, plus dense que le mercure même, exercent sur lui une action si inférieure à celle que le mercure exerce sur lui-même, qu'au lieu qu'une paroi formée par ce liquide métallique, comme dans les tubes amalgamés, fait prendre au mercure en contact avec elle une surface concave, et en conséquence une élévation au dessus du niveau; ces métaux, au contraire, laissent prendre au mercure, en contact avec eux, une surface convexe, en vertu de laquelle le mercure se déprime dans les tubes capillaires qui en sont formés.

On peut donc penser que c'est la qualité solide et l'obstacle que ces métaux opposent d'ailleurs, par leur grande cohésion, à l'amalgamation, qui les empêche de faire prendre au mercure, en leur contact, une surface concave et une élévation au dessus du niveau, comme ils seraient capables de le faire par la nature de leur substance. Et ce qui vient encore à l'appui de cette idée, c'est de voir que les métaux mêmes susceptibles de s'amalgamer avec le mercure, et qui s'y amalgament en effet par un contact prolongé, et élèvent alors le mercure auprès de leurs parois, lui laissent cependant prendre une surface convexe et une dépression, lorsqu'on les met simplement en contact avec lui, et avant qu'ils aient eu le temps de s'y amalgamer à leur surface, comme on l'a vu pour le tube de cuivre, et comme je l'ai

aussi remarqué sur des tubes de laiton et d'étain (1).

XII. J'ai annoncé qu'à l'occasion de ces recherches, relatives à l'action capillaire du mercure, de l'eau et du verre, je m'étais aussi occupé de quelques expériences sur l'action entre les corps gras ou huileux et l'eau. Pour cet objet, je crus, d'après les réflexions ci-dessus, devoir commencer par examiner celle relative à un corps huileux liquide, et je choisis l'huile d'olive; j'ai fait sur cette huile avec l'eau des expériences analogues à celles de M. Gay-Lussac, sur le mercure et l'eau, dans un tube de verre, savoir : j'ai observé l'élévation de l'eau dans un tube de verre, d'abord bien mouillé d'huile et dans lequel l'eau restait couverte d'une couche d'huile; la pesanteur spécifique de l'huile que j'ai employée était 0,908, à la température de 12° centig., à laquelle j'ai opéré. En calculant le résultat moyen des expériences par la formule de M. Poisson, relative à ce phénomène, j'ai trouvé, pour l'huile et l'eau, $a^2 b = -5,338$; d'après cela, si l'on adopte la valeur de a^2, relative à l'action de l'eau sur elle-même, déduite des expériences de M. Gay-Lussac, savoir : 15,13, on aura pour la valeur de b, au contact de la surface de l'eau avec une paroi d'huile, $b = -0,3528$, ce qui donne $\omega = 110^\circ\ 39'$, ou environ 111° pour l'angle que ferait la surface de l'eau avec la partie supérieure de

(1) D'après des expériences récentes de M. Degen (Annales de Poggendorff, 1836, n° 6), il paraîtrait que ce qui empêche en partie les corps solides d'exercer sur les liquides l'action capillaire qui leur appartiendrait, c'est un voile d'air qui adhère à leur surface, et qu'on peut en chasser par la chaleur; mais cela mériterait un examen ultérieur, et on a vu que ce n'est pas là le cas pour le verre et le mercure.

la paroi verticale d'un tube d'huile, et par conséquent environ 69° pour l'angle que la même surface ferait avec la partie inférieure de cette paroi. Cette surface serait donc concave et l'eau s'élèverait dans un tube d'huile, quoique le dernier des angles dont on vient de parler ne soit pas nul et que la paroi huileuse ne soit pas par conséquent susceptible d'être mouillée par l'eau. C'est là, je crois, le premier exemple bien constaté d'un tel cas, d'ailleurs prévu par la théorie, savoir, d'un liquide qui prend une surface concave au contact d'un autre corps, sans que les derniers élémens de sa concavité deviennent parallèles aux parois de celui-ci, c'est-à-dire sans le mouiller complétement. Quant à la valeur précise de l'angle au contact entre l'eau et l'huile, elle dépend, comme on voit, de celle qu'on attribue à a^2, dans l'action de l'eau sur elle-même; j'ai fait aussi à cette occasion quelques expériences, moi-même, sur l'élévation de l'eau dans les tubes capillaires bien mouillés par ce liquide, desquelles on déduirait pour a^2 une valeur un peu moindre que d'après les expériences de M. Gay-Lussac, savoir, 13,62, au lieu de 15,13. Si, pour avoir un résultat entièrement fondé sur mes expériences, on introduisait cette valeur dans celle de $a^2 b$ ci-dessus, on trouverait $b = -0,3919$, qui répond à $\omega = 113°$ environ, au lieu de 111°. J'ai trouvé, d'un autre côté, par l'élévation que l'huile que j'ai employée prenait, dans un tube mouillé de la même huile, que la valeur de a^2, pour l'action de cette huile sur elle-même, était 7,62; d'où il suit que son élévation dans un tube de rayon α serait

$$h = \frac{7,62}{\alpha} - \frac{1}{3}\alpha.$$

J'ai fait aussi des expériences sur la dépression du mercure dans un tube mouillé de la même huile, avec une couche d'huile par dessus; j'en déduisis $a^2 b = 3,61$, ce qui, avec la valeur $a^2 = 5,56$ donnée par mes expériences pour l'action du mercure sur lui-même, conduit à $b =$ 0,6[illegible]5, et par là $\omega = 49^\circ \frac{1}{2}$ environ pour l'angle au contact du mercure avec une paroi d'huile.

Pour essayer aussi l'action d'un corps huileux solide sur l'eau, j'employais un tube de verre revêtu intérieurement d'une couche de cire très mince, que j'avais obtenue en le mouillant tout chaud de cire fondue; d'après l'élévation que l'eau y prit, en calculant par la formule générale de l'élévation des liquides dans les tubes, et en admettant pour l'eau $a^2 = 15,13$, j'ai trouvé, pour la valeur de b, au contact de l'eau avec la cire, $b = -0,56$, ce qui répond à $\omega = 124^\circ$; si l'on prenait pour l'eau $a^2 = 13,62$, on aurait $b = -0,624$ et $\omega = 128 \frac{1}{2}$; ces valeurs sont peu différentes de celles trouvées pour le contact de l'eau avec l'huile. Il est donc bien constaté que l'eau, sans mouiller complétement les substances huileuses, prend au contact avec elles une surface concave : aussi, ai-je trouvé qu'un corps gras, flottant dans l'eau, offre l'attraction apparente avec une paroi mouillée par l'eau, au lieu d'une répulsion qu'on a avancé avoir lieu dans ce cas. Le mercure, dans le tube de cire, m'a offert une dépression, d'après laquelle on aurait, au contact du mercure avec la cire, $b = 0,678$, ou $\omega = 47^\circ\ 19'$.

FIN DU TOME SOIXANTE-QUATRIÈME.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. AVRIL 1837.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	755,24	+ 2,7		754,82	+ 5,6		753,93	+ 7,4		754,45	+ 4,5		+ 7,9	— 0,3	Serein.	N. E.
2	755 22	+ 4.4		754,76	+ 7,5		754,04	+ 8,6		753,41	+ 6,1		+ 8,9	+ 0,2	Beau.	N. E.
3	750.92	+ 8,3		749,83	+12,3		749,31	+11,0		749,67	+ 7,4		+12,3	+ 0,4	Couvert.	S. O.
4	749,70	+ 6,4		749.26	+ 6,5		748,23	+ 6,9		746,75	+ 6,6		+ 7,2	+ 4.7	Pluie.	S. S. E.
5	743,61	+ 5,6		743,33	+ 6,5		742,31	+ 5,8		744.72	+ 2,0		+ 6,9	+ 4,5	Pluie abondante.	N. E.
6	748.45	+ 0,3		749,83	+ 0,8		750,77	+ 0,4		753,50	+ 1,2		+ 1,0	— 0,1	Neige.	N. N. E.
7	756,43	+ 2,4		756,54	+ 3,8		756,67	+ 3,1		758,90	+ 1,0		+ 4,3	— 0,3	Nuageux.	N. fort.
8	759,84	+ 1,4		759,31	+ 2,6		758,84	+ 2,6		759,63	+ 0,5		+ 2,9	+ 0,3	Couvert.	N. N. E. viol.
9	759,21	— 1,6		759,29	— 0,2		758,59	+ 0,6		759,07	— 1,0		+ 0,9	— 2,7	Couvert	N. N. E. viol.
10	757,70	— 1,3		756,47	+ 1,2		755,41	+ 2,8		754.48	— 0,2		+ 2,9	— 3,3	Eclaircies.	N. O.
11	750,99	+ 2,4		749.67	+ 5,5		748,45	+ 3.8		747,81	+ 1,0		+ 5,8	— 1,6	Nuageux.	S. S. O.
12	746,25	+ 3,0		746,05	+ 4.8		745,58	+ 5,3		746,37	+ 2,9		+ 6,0	— 1,3	Couvert.	E.
13	748.84	+ 4,5		748,51	+ 6,8		748,65	+ 7,5		751,21	+ 2,0		+ 7,5	+ 0,7	Eclaircies.	N. E.
14	752.62	+ 3,6		752,87	+ 4,3		752,31	+ 4.7		752,01	+ 1,6		+ 4,7	+ 0,6	Couvert.	E. N. E.
15	746,24	+ 6.8		745,10	+ 8,2		743,16	+ 7.4		741,64	+ 7,1		+ 8,2	— 0,4	Pluie.	S. S. E.
16	741,12	+ 4,5		742,40	+ 4.4		742,74	+ 6,8		745,90	+ 2,0		+ 7,0	+ 3,1	Couvert.	N. O.
17	748,04	+ 2.9		748,83	+ 4,2		749.16	+ 2,5		750,41	+ 2,8		+ 4,7	— 0,6	Couvert.	N. O. fort.
18	751.83	+ 5,8		753,14	+ 5,8		753,93	+ 6,1		755,63	+ 5,5		+ 6,3	+ 2,0	Couvert.	N.
19	755,81	+ 6,2		755,71	+ 7,2		755.13	+ 8,6		755,48	+ 6,9		+ 8,8	+ 4.4	Couvert.	N.
20	755,22	+ 9,9		754,38	+12,5		753,47	+13,1		753,90	+ 8,6		+13,8	+ 5,6	Nuageux.	O. S. O.
21	754,16	+ 6.4		754.63	+ 8,6		752,69	+10,6		751,67	+ 6,8		+12,1	+ 3,8	Couvert.	O.
22	747,75	+ 7,6		745,59	+ 7,2		744,30	+ 9,4		749.73	+ 5,0		+ 9,4	+ 6,0	Pluie.	S. violent
23	752,09	+ 8,0		753,03	+11,8		753,01	+11,0		752,61	+ 7,0		+12,2	+ 2,5	Nuageux.	O.
24	750.41	+ 7,0		750.49	+10,3		750,16	+13,3		752,10	+ 8,5		+13,7	+ 3.4	Beau.	. N. E.
25	755,27	+11,0		755,83	+15,1		756,00	+15,1		757,71	+10,8		+15,8	+ 6,5	Nuageux.	O.
26	756,34	+10,6		755,69	+12,6		754,65	+14,1		754,81	+ 9,3		+14,1	+ 9,0	Couvert.	S. S. O.
27	755,33	+11,9		754,28	+13,3		753,62	+ 7,8		753,67	+ 8,2		+14.4	+ 7,0	Nuageux.	O. S. O.
28	751.62	+10,5		750.10	+11,0		748 10	+ 9,5		746,75	+ 9.8		+11,0	+ 5,0	Couvert.	S.
29	747,39	+12,0		746,89	+14.0		745,72	+13,0		746,17	+13,2		+14,1	+ 8,4	Couvert.	S. O.
30	749,77	+14,0		750,06	+15,4		750,26	+17,3		752,90	+12,0		+17,3	+12,0	Couvert.	S. O.
1	753,63	+ 2,9		753,34	+ 4,7		752,81	+ 4,8		753,46	+ 2,7		+ 5,5	+ 0,5	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	749,70	+ 5,0		749,67	+ 6,4		749,26	+ 6,6		750,04	+ 4.0		+ 7,3	+ 1,2	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 7,800
3	752,01	+ 9,9		751,66	+11,9		750,85	+12,1		751,82	+ 9,1		+13,4	+ 6,4	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 6,252
	751,78	+ 5,9		751,56	+ 7,7		750,97	+ 7,8		751,77	+ 5,3		+ 8,7	+ 2,6	Moyenne du mois + 5,7.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.











